

PILOTPROSJEKT – HORTEN HAVN TBT-FORURENSEDE SEDIMENTER

OPPDRAGSRAPPORT – 2002

Norconsult 

i samarbeid med



FORORD

SFT har invitert, på bredt grunnlag næring og andre parter til å søke om støtte til å rydde opp i forurensede sedimenter. For å få forgang i dette arbeidet, ønsker SFT i samarbeid med Miljøverndepartementet å bruke statlige midler til å skaffe kunnskap og erfaring om slikt arbeid. En del av pengene er brukt til å sette i gang pilotprosjekter.

Pilotprosjektet i Horten havn er et samarbeidsprosjekt mellom Horten havnevesen, Norconsult AS og Jordforsk, og med Norsk Institutt for naturforvaltning (NINA) og Institutt for jord og vannfag ved Norges landbrukshøgskole (NLH) som samarbeidspartnere og bidragsyttere. Prosjektet belyser ulike utfordringer som er knyttet til TBT i sedimenter når disse er plassert i et terrestrisk miljø. De vurderinger og konklusjoner som er gitt i dette dokumentet vil være relevante vurderingskriterier i forhold til den risikoanalysen tiltakshaver får utført, jf. SFTs veileder 99:01 A og B Risikovurdering av forurenset grunn.

Vårt arbeid har bidratt til å heve kvaliteten på de risikoanalyser TBT som skal identifisere gode disponeringsløsninger på land. Det er også pekt på områder som krever fortsatt virksomhet innenfor rammen av et pilotprosjekt.

Vi takker SFT og andre relevante bidragsyttere som muliggjorde denne rapporten.

Horten 26.03.03

Norconsult AS

Innholdsfortegnelse

SAMMENDRAG	4
-------------------	----------

KAPITTEL 1	7
1.1 BAKGRUNN	8
1.2 TILTAKET - NYTT ANLØPSPUNKT HORTEN HAVN	8
1.3 PILOTPROSJEKTET	8

KAPITTEL 2	10
2.1 INNLEDNING	11
2.1.1 TBT og bindingsegenskaper	11
2.1.2 Effekter på terrestriske økosystemer	11
2.1.3 Prosjektarbeidet i 2002	12
2.2 METODIKK	13
2.2.1 Karakterisering av sediment fra Horten havn	13
2.2.2 Utlekkingspotensialet av TBT	13
2.2.3 Toksisitetstesting av TBT	14
2.3 RESULTATER OG DISKUSJON	17
2.3.1 Kjemisk-fysisk karakterisering av sediment	17
2.3.2 Mineraler i ulike størrelsesfraksjoner	19
2.3.3 Utlekkingsforsøk	20
2.3.4 Effekter på terrestriske økosystemer	23

KAPITTEL 3	26
3.1 INNLEDNING	27
3.2 Bindingsegenskaper og fasefordeling	28
3.2.1 Bakgrunn/prosessforståelse	28
3.2.2 Sorpsjon og overflate-reaksjoner	29
3.3 LITTERATUR GJENNOMGANG	30
3.3.1 Databaser	30
3.3.2 Kjemiske egenskaper	30
3.3.3 Nedbrytning og halveringstider	31
3.3.4 Utlekking av TBT forurensning i marine miljøer	31

3.4	INVERTERING OG METODEUTVIKLING	31
3.4.1	Modelloppsett	31
3.4.2	PHREEQC og Adveksjon-Reaksjon-Dispersjon (ARD) ligningen	33
3.4.3	Beregning av sorpsjon og retardasjon	35
3.5	RESULTATER OG DISKUSJON	37
3.5.1	Prosessforståelse - utvasking av sjøvann med nedbørsvann	37
3.5.2	Effekt av spesiering og dobbel porøsitet	38
3.5.3	Oppsummering	40
	REFERANSER	41

SAMMENDRAG

Pilotprosjekt Horten havn er gjennomført på grunnlag av økonomisk støtte fra SFT. Prosjektet er tillagt Horten havnevesen. Norconsult AS har koordinert prosjektgruppen som gjennomførte de faglige aktivitetene. De faglige bidragene har omfattet kunnskap om TBT-forurenset sediment introdusert i et terrestrisk miljø.

Forurensete sedimenter og muddermasser som ikke tillates dumpet i sjøen, planlegges ofte deponert på land. Kunnskap om styrende bindings- og utlekkingsparametere, og kunnskapen om hvordan et slikt stoffs transport og spredning kan modelleres er av vesentlig betydning for sikker håndtering.

Kunnskap om binding, utlekkingssegenskaper og økotoxisitet av TBT i sediment som plasseres på land under endrede betingelser er lite kjent. I forbindelse med mudring i Horten havn ble det derfor søkt og bevilget midler til oppstart av et FOU studie. Studiet er delt i en prosessforståelse og en vurdering av oppførsel og toksisitet av TBT. Dette er henholdsvis undersøkt i laboratorieforsøk og ved modellberegninger av Jordforsk og Norconsult i samarbeid.

Forurensete sedimenter og muddermasser inneholder ofte tinnorganiske forbindelser. Mest utbredt er tributyltinn (TBT), dibutyltinn (DBT), og monobutyltinn (MBT). Studier av TBT har vist at dette er et miljøfarlig stoff som bl.a. biomakkumuleres i næringskjeden og forårsaker hormonforstyrrende effekter i sjølevende bløtdyr ved konsentrasjoner nær deteksjonsgrensen for TBT i vann (1 ng×L⁻¹). Ved lagring av TBT-forurensete sedimenter på land er det derfor viktig å kunne eksakt kvantifisere risiko for spredning og toksisitet for terrestriske organismer. Dette fordi sedimentet vil utsettes for endrede miljøbetingelser som utvasking av saltholdig porevann, oksidasjon av organisk materiale og sulfidmineraler som vil kunne påvirke mobiliteten av TBT.

Det er viktig å skille mellom laboratorieforsøkernes bidrag til å styrke eksisterende dokumentasjon for oppførsel av TBT og modellberegninger som presenterer en kvantitativ metode for hvordan de observerte prosessene kan forklares. Disse del-arbeidene komplementerer derfor hverandre, og danner et nyttig grunnlag for en mer helhetlig forståelse og metodikk for kvantifisering av spredning og risikovurdering av TBT-forurensete sedimenter.

Som eksperimentelt/praktisk arbeidet har følgende blitt gjennomført:

- en karakterisering av TBT-forurenset sediment på partikkelstørrelse og mineralsammensetning, organisk innhold og konsentrasjonen av tinnorganiske forbindelser
- utlekkingsforsøk ved infiltrasjon med ferskt nedbørsvann i samme sediment, og
- økotoxikologiske tester med de jordlevende invertebrat-artene spretthaler og encytraeider.

I forbindelse med modelloppsett og modellberegninger er følgende arbeid blitt gjennomført:

- Gjennomgang av litteratur for å identifisere modeller og oppsett som kan anvendes i en risikoanalyse.
- Modellering av potensiell transport/spredning av TBT i den kommersielle modellen PHREECQ.

I TBT-forurenset sediment fra Horten var fraksjonen fin sand til grov silt (0,2-0,02 mm) dominerende og utgjorde nærmere 80 % av sedimentet. Innholdet av organisk karbon var lavt, 0,3%. Mer enn 50 % av den totale TBT-mengden i sedimentet var knyttet til partikkelfraksjonen < 6 µm. Dette har betydning både i forhold til valg av behandlingstiltak, for eksempel partikkelseparering av utvalgte fraksjoner, og for vurderinger av mulig spredning av tinnorganiske forbindelser ved deponering på land via partikkeltransport. Partikler mindre enn 6µm vil kunne transporteres med vann både via overflateavrenning og gjennom porer i jord (makroporetransport). Det er derfor svært viktig at sedimentene i minst mulig grad utsettes for erosjon ved deponering på land, og at tiltak for å redusere spredning også tar hånd om partikkelspredningen.

Utvaskingsforsøk med Horten-sedimentet viste at med nedbørmengder som antas som normalt i østlandsområdet (1000 mm nedbør ved kysten) og som tilsvarer ca. en 9,5 års periode, var utlekkingen av TBT høyere enn for nedbrytningsproduktene DBT og MBT. TBT-utlekkingen i denne perioden var 0,5 % av totalt innhold i sedimentet, i sammenligning med 0,2-0,3 % for DBT og MBT. Selv om TBT-konsentrasjonen sank relativt rask i løpet av ca. 1 års nedbørstilsetning, var det videre en jevn og relativt konstant utlekking gjennom hele testperioden. Dette indikerer, forutsatt en lav nedbrytningshastighet, at TBT-forurenset sediment vil kunne være en langvarig og stabil kilde til TBT utlekking, selv om konsentrasjonen i avrenningen vil reduseres ca. 8-10 ganger i løpet av en periode estimert til å tilsvare ca. 1 år.

Bufferkapasiteten i sedimentet var så vidt høy at selv med en nedbør med pH 4,5, kom ikke pH i eluatet under 7 med en nedbørmengde tilsvarende 9,5 år, mens 90 % av saltinnholdet var vasket ut etter i underkant av ett år. Mobiliteten, utvaskingen, av TBT vil avta med synkende salinitet, og vil således endres i løpet av utvaskingsforsøket. Den målte endringen i pH under forsøket (8,5-7,5) vil også til en viss grad kunne redusere utlekkingen av TBT. Bestemmelse av utlekkingspotensialet av TBT fra Horten-sediment i risteforsøk, viste at TBT må betraktes som svært utlekkbar ($K_d \approx 200 \text{ L/kg}$) (Eggen, et al., 2003) i forhold til andre organiske miljøgifter som ofte påvises i sedimenter, for eksempel PAH og PCB forbindelser.

I sammenligning med kolonnetesten er det vist at risteforsøk med samme sediment fra Horten, ga en større utlekkingen av TBT og nedbrytningsstoffene DBT og MBT, henholdsvis 4 %, 0,7 % og 0,4 %. Dette indikerer at det fremdeles er betydelige mengder utlekkbar tinnorganiske-forbindelser igjen i sedimentet selv etter en estimert nedbørstilsetning tilsvarende 9,5 år.

Konsentrasjonen av TBT i forurenset sediment i denne studien ($280 \mu\text{g/kg}$) er i samme størrelsesorden som effektnivået av TBT som vi finner i testene med enchytraeider (10 % reduksjon i reproduksjon ($EC_{10}=200 \mu\text{g/kg}$) og spretthaler ($EC_{10}=1200 \mu\text{g/kg}$) i sediment som var kunstig tilsatt TBT. De beregnede 50 % effektkonsentrasjonene for henholdsvis reproduksjon (EC_{50}) og overlevelse (LC_{50}) for de samme artene var $EC_{50}=670 \mu\text{g/kg}$ og $LC_{50}=3200 \mu\text{g/kg}$ (enchytraeider) og $EC_{50}=2100 \mu\text{g/kg}$ og $LC_{50}=6400 \mu\text{g/kg}$ (spretthaler), og er høyere enn konsentrasjonen i vårt utgangssediment. Ved avrenning fra deponert sediment, vil TBT – konsentrasjonen i omkringliggende jord være mye lavere enn i opprinnelig sediment.

Modellen simulerer utlekking av TBT og endringer i vannkjemi som følge av at ferskt nedbørsvann erstatter saltholdig porevann i et mudret sediment. Fordelingskoeffisienten (k_d -verdien) for den ladete og ikke ladete hydrerte TBT forbindelsene varierer fra 20-80 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ for rene mineralfaser. Organisk innhold øker bindingskapasiteten for TBT, og i sediment med høyt innhold av organisk materiale vil k_d -verdien ligge mellom 1000-10000. I modellen beregnes først spesiering av TBT molekylet som en funksjon av pH etterfulgt av ulik adsorpsjon for de spesierede forbindelsene. Sorpsjon er modellert som en øyeblikkelig likevektsprosess hvor det antas at forholdet mellom mengde løst og adsorbent TBT er lineært. Graden av adsorpsjon reguleres ved hjelp av fordelingskoeffisientene (k_d -verdiene) som er satt til henholdsvis 20 og 70 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ for den ladete og ikke ladete hydrerte formen av TBT molekylet. I tillegg til sorpsjon er kationbytte og dobbel porøsitet (dvs en sakte/kinetisk utveksling mellom porevann i mobile og ikke mobile soner i sedimentet) inkludert. Sistnevnte simulere effekten av at marine sedimenter ofte inneholder en betydelig andel leire og silt av lav permeabilitet med immobil porevann.

Resultatet av økotoks-testene er ikke integrert i den numeriske modellforståelsen. Allikevel har modellberegningene vist sammenfallende trend med de observerte verdier i utlekkingsforsøket. Initielt oppstår en hurtig utlekking og denne går over i en mer varig fase med utlekking av TBT i en lavere konsentrasjon. Det oppstår en betydelig pH-buffering som følge av kationbytte når saltholdig porevann blir erstattet med ferskt nedbørsvann. Forløpet i de syntetiske utlekkingskurvene var imidlertid flere ganger hurtigere enn det som ble observert. Dette var spesielt fremtredende for pH som viste et stabilt høyt nivå tilsvarende sjøvanns-sammensetning, før pH begynte å synke etter ca 50 porevolumer.

Forskjeller mellom beregnede og observerte verdier for utlekking av TBT og endring i pH kan sannsynligvis forklares ved at sedimentets hydrodynamiske egenskaper og kjemiske sammensetning ikke er kalibrert mot målte verdier i laboratorieforsøk. En tetter kobling mot laboratorieforsøk og sammenligning med observerte verdier vil derfor være viktig for identifisere klarere den relative betydningen av de observerte prosesser.

*Pilotprosjekt - Opprydding av TBT
Forurensede Sedimenter*

Kapittel 1

Pilotprosjektet

1.1 BAKGRUNN

Det er på midler fra SFT igangsatt et pilotstudie i Horten havn på TBT forurenset sediment. TBT blir påvist i høye konsentrasjoner i sediment og biota på stadig nye steder langs vår kyst. Forurensningsnivået i sedimenter er ofte i SFT klasse "meget sterkt forurenset". Vanlig forekommende konsentrasjoner i sediment basert på undersøkelser langs kysten så langt, er gjerne opp til 5000 µg TBT/kg. For slike sedimenter er det vanskelig å finne gode disponeringsløsninger i terrestrisk og marint miljø. Det er tiltakshaver som skal dokumentere at tiltakene ikke medfører uakseptabel miljørisiko. De vurderinger og konklusjoner som er gitt i dette dokumentet vil være relevante vurderingskriterier i forhold til den risikoanalysen tiltakshaver får utført. Her gis det et grunnlag for å forbedre kvaliteten på de risikoanalysene for TBT som skal bidra til å identifisere gode disponeringsløsninger.

1.2 TILTAKET - NYTT ANLØSPUNKT HORTEN HAVN

Horten havnevesen har vurdert at de eksisterende forhold i det nye anløspunktet og de tiltakene som er iverksatt, la forholdene svært godt til rette for å gjennomføre et pilotprosjekt. Fremdriften i utbyggingsprosjektet muliggjorde en rask oppstart, og en hurtig og konsentrert gjennomføring med tidlige leveranser av løsninger.

Horten havnevesen har utført et betydelig nybrottsarbeid for å avklare TBT forurensning i sediment og porevann, gjennomføring av miljøforsvarlig mudring og dokumentert den risiko forurensningen representerer for miljø og helse når sedimentet håndteres på land som grunnlag for å etablere helse- og miljøkrav til arbeidet.

1.3 PILOTPROSJEKTET

Horten havnevesen har lagt forholdene til rette slik at pilotprosjektet har fått tilgang til områder og prøvemateriale av høy verdi og kvalitet. I dette ligger det også tilgang til tidligere og fremtidig prosjektledelse og kvalitetssikring i havnevesenets prosjekt "Nytt anløspunkt" som er viktig for pilotprosjektet.

For å løse de utfordringene som Horten havnevesens pilotprosjekt innebærer, har Norconsult tatt et initiativ til å etablere en prosjektgruppe av samarbeidende firma. Norconsult har koordinert de tiltak og aktiviteter som ble igangsatt, og har hatt en vesentlig rolle i kvalitetssikringen og faglig sett gjennom de forarbeider som er gjort for å klargjøre modellering. Jordforsk har gjennom sitt strategiske instituttprogram, i en tidlig fase allerede tilrettelagt for pilotprosjekt gjennom metodeutvikling og oppsett på sitt laboratorium. Personell, utstyr og kvalitetssikringen kom på plass og har gitt plass for raskere og billigere analyser av TBT enn andre laboratorier kunne tilby. Det er lagt ned betydelig tid og ressurser i dette arbeidet.

Pilotprosjektet med sine delprosjekter er spisset mot sediment, TBT og den risiko for forurensning håndteringen av sedimentet kan innebære for terrestrisk miljø. Det er fokusert på behovet for alternative behandlingsløsninger. Et viktig punkt er også at kunnskap og alternative behandlingsløsninger vil kunne bidra til å fastsette et mer entydig og kanskje lavere kostnadsnivå for opprydding. Oppgavene i pilotprosjektet har relevans også utenfor dette pilotprosjektet. Et vesentlig punkt er parametrenes allmenngyldige relevans ut over terrestrisk miljø, dvs funn og løsninger kan sannsynligvis overføres og benyttes til å bestemme risiko for forurensning fra marine sedimenter i marint miljø - både gjennom mudring og slik de ligger "in Situ". Dette vil være svært viktig kunnskap når SFT starter sitt arbeide med en risikoveileder for marine sedimenter.

Gruppen representerer et bredt sammensatt konsulentmiljø som samlet sett har hatt *meget god forutsetning* for å gjennomføre prosjektet.

Følgende firma og kompetansekategorier er ivaretatt i samarbeidende gruppe:

- **NORCONSULT AS:** Kvalitetssikring, prosjektstyring/ledelse og gjennomføring av modelleringsarbeid, overføring av kunnskap og erfaringer.
- **Jordforsk:** Bindingskunnskap om TBT i sedimenter og toksisitetstester
- **NINA:** Terrestriske miljøeffekter og toksisitetstester

Delprosjektene er spesielt rettet inn mot å ivareta SFTs begrunnelse for tilsagn til prosjektet. Det er viktig å styrke det faglig rammeverk for risikovurdering og teknologi for håndtering av TBT forurensede sedimenter.

Delprosjektene har vinklet utfordringer knyttet til håndtering av TBT forurenset sediment i terrestrisk miljø. Delprosjektene utredninger vil umiddelbart kunne bidra til å:

- enklere og tryggere saksbehandling i forvaltningen på stat, fylke og kommunenivå
- etablere en bredere forståelse av de kjemiske, fysiske og biologiske parametre som styrer
- TBT mobilitet, transport og spredning i ulike resipienter, samt nedbrytning og toksitet.
- etablere et fundament for sikrere modellering av risiko for forurensning.
- formulere riktige miljøkrav ved tiltak.
- fokusere på alternative behandlingsmetoder og sluttdisponering
- redusere usikkerhet og kostnader ved vurdering og gjennomføring av tiltak

De parametrene som styrer TBTs mobilitet og potensielle påvirkning på marint miljø er tilsvarende som for terrestrisk miljø. Dette prosjektet bidrar derfor også i betydelig grad til å fremskaffe et mer solid grunnlag for å beskrive slik sedimentforurensnings påvirkning på biota i marint miljø. Dette er en betydelig gevinst for risikoanalyse av forurensninger i sediment - marint miljø.

*Pilotprosjekt - Opprydding av TBT
Forurensede Sedimenter*

Kapittel 2

Delprosjektet:

Bindingskunnskap og økotoksisitet

2.1 INNLEDNING

I marine systemer har TBT bl.a. vist seg å medføre imposex hos bløtdyr (snegl). Imposex opptrer ved svært lave konsentrasjoner i vannfasen, helt ned i 1 ng/l, og det er blitt rapportert høy grad av bioakkumulering. Mange steder langs norskekysten er det påvist sedimenter med TBT-konsentrasjoner som overstiger SFTs klassifisering ”meget sterkt forurenset”. I forbindelse med mudring og fjerning av disse forurensete sedimentene, er deponering på land et mulig alternativ. Før tillatelser og krav i forbindelse med landdeponering fastsettes, er det viktig å øke kunnskapen om utlekkings- og spredningspotensialet for TBT og toleransegrenser for TBT i terrestrisk miljø.

Det finnes lite tilgjengelig litteratur om tinnorganiske forbindelsers frigjørings- og bindings egenskaper (sorpsjonsegenskaper) til jord- og sedimenter, og deres effekter på terrestriske økosystemer. Arbeidet med å fylle disse kunnskapshullene har derfor både en nasjonal og internasjonal betydning.

2.1.1 TBT og bindingsegenskaper

TBT er en kationisk metallorganisk forbindelse, og bindings- og frigjøringsprosesser påvirkes sterkt av ulike miljøparametere som pH, ionestyrke og ionesammensetning, samt mengde organisk materiale (Arnold et al., 1998; Berg et al., 2001; Weidenhaupt et al., 1997).



Bindings- og frigjøringsprosesser for TBT karakteriseres som raske i sammenligning med andre organiske miljøgifter som vanligvis forefinnes i sedimenter. Undersøkelser viser at tinnorganiske forbindelser generelt har lav bindingskapasitet til rene mineraler. I disse forsøkene var fordelingskoeffisienten, K_d , (forholdet mellom TBT bundet til jord eller sedimenter og TBT løst i vann ved likevekt), i størrelsesorden 30 til 80 l/kg. Dette er imidlertid også avhengig av mineralsammensetningen, for eksempel graden av pH-avhengige ladninger på mineraloverflaten og mineralstrukturen. Tinnorganiske stoffers binding til organisk materiale er derimot mye sterkere og fordelingskoeffisienten for naturlige sedimenter med lavt til høyt innhold av organisk karbon varierer mellom 100-100000 l/kg.

Bindingsegenskapene varierer med pH og høyest bindingsevne finner man i området pH 6-7, som er rundt verdien for TBT's dissosiasjonskonstant (pKa 6,25). I dette pH-området finnes det mest kationiske TBT i forhold til negativt ladede mineraloverflater (eller: I dette pH-området er forholdet mellom positivt ladede TBT ioner og negativt ladede mineraloverflater høyest). Ved lavere pH vil TBT få større konkurranse fra andre kationer (positivt ladede ioner) og dermed lavere bindingsevne og lavere fordelingskoeffisient. Ved høyere pH-verdier vil TBT foreligge som en ikke-ladet forbindelse (TBT-OH) og vil ha en lavere bindingsgrad til mineraloverflater. Ettersom tilstedeværelsen av andre positivt ladede forbindelser eller ioner konkurrerer med TBT om bindingsstedene på mineraloverflaten, vil bindingskapasitet for TBT være lavere i saltvann enn i ferskvann.

2.1.2 Effekter på terrestriske økosystemer

I marint miljø vet man at bløtdyr er svært følsomme for TBT og det er registrert imposex (hunner utvikler mannlige kjønnsorganer) ved TBT-konsentrasjoner ned til 1 ng/l i vannfasen. Det at TBT-holdige marine sedimenter blir tatt opp og plassert i landbaserte deponier, reiser enn rekke økologisk sett viktige problemstillinger.

Generelt sett er virkninger av TBT og dets nedbrytningsprodukter på terrestrisk miljø svært lite kjent. En sammenstilling av de mest kjente aspektene knyttet til toksisitet og TBT er punktvis nevnt her.

- TBT er et effektivt antibegroingsmiddel og er ansett som det giftigste stoff som man med viten og vilje har sluppet ut i miljøet
- Andre kilder for TBT enn skipsmaling og bunnstoff på båter, er som algedreper i treimpregnering, rensedmidler for interiører og som desinfeksjonsmidler med sanitært tilsnitt
- TBT er funnet i kommunale kloakk- og dagvannsystemer
- TBT har høy giftighet og virkninger oppstår på nanogram-nivå og har skadelige effekter på en rekke "non-target" organismer
- TBT har lang nedbrytningstid i sedimenter (300-500 dager er rapportert), men relativt kort nedbrytningstid i vannfasen (uker). Nedbrytningsproduktene som dannes ved debutylering, dibutyltinn og monobutyltinn, er mindre giftige enn TBT (tributyltinn).
- TBT tas opp i organismene og anrikes i visse vevstyper
- TBT og dets nedbrytningsprodukter vil organismene kunne skille ut via fysiologiske prosesser
- TBT nivåer i organismene over et gitt nivå fører til sublethale effekter og er manifestet ved
- deformerte skall hos bløtdyr, redusert kroppsvekt, og imposex resultatet blir sterilitet og reproduksjonstap, i verste fall lokale tap av hele artsbestander
- Alle karakteristiske effekter som kan assosieres med TBT-forgiftninger, er hormonelt regulert.
- TBT passerer fettholdige cellemembraner og påvirker viktige stoffskifteprosesser som for eksempel de som er koplet opp mot vitamin D-syntesen og kalsiumstoffskifte
- TBT og enkelte hormoner deler de samme metabolske rutene i cellene.
- TBT-tester på pattedyr viser neurotoksiske effekter
- Nyere forskning har vist at TBT kan føres opp i næringskjeden, for eksempel fra vannfase → planteplankton → planktonetere → fugl.

Basert på det man vet om virkningsmekanismen av TBT på cellenivå og marine organismer, er det viktig å ha god kjennskap til toleransen av TBT i terrestrisk miljø før man forflytter TBT-problemet fra marint til landmiljø. Resultater fra standardiserte laboratoriestarter må valideres ved feltstudier av mer økologiske relevante norske arter fra de naturtypene som potensielt kan påvirkes av TBT fra landdeponier, og kunnskapsbaserte miljømål for deponihåndtering bør utvikles.

2.1.3. Prosjektarbeidet i 2002

I 2002 har følgende arbeid blitt gjennomført:

1. karakterisering av TBT-forurensede sedimentet fra Horten havn,
2. bestemmelse av utlekkingspotensialet av TBT under mettede forhold,
3. standardiserte toksistetester (overlevelse og reproduksjon) med spretthaler og enchytraeider. Disse artene er valgt fordi de representerer økologisk viktige grupper av jordlevende organismer, og er mye brukt som indikatorer på miljøtilstand i jord.

Målsetningen med arbeidet har vært å bestemme:

1. hvilke partikkelstørrelser som dominerer i sedimentet og til hvilke av partikkelfraksjonene forurensningene er bundet. Det er viktig informasjon i forhold til valg av behandling og rensing av massene.
2. hvor stor andel av den totale forurensningen man kan anta vil transporteres ut fra sedimentene i form av kolloider.
3. Skaffe økotoksikologiske effektverdier på noen jordlevende arter.

2.2 METODIKK

2.2.1. Karakterisering av sediment fra Horten havn

Sediment fra Horten havn er karakterisert med hensyn på ulike kjemisk-fysiske egenskaper (tabell 2.3). I tillegg er sedimentet separert i 9 ulike størrelses fraksjoner ved våtsikting og sentrifugering (tabell 4). Konsentrasjonen av tinnorganiske forbindelser (TOT=TBT, DBT, MBT) og organisk materiale, glødetap ble bestemt i alle fraksjoner. I tillegg ble mineralsammensetning bestemt i fin sand (0,2 – 0,06 mm), grov silt (0,06-0,02 mm) og leirefraksjonen (2-0,45 μ m). For å minimere nedbrytning av TBT i vannfasen, ble sikte- og sentrifugeringsprosessen gjennomført ved 4°C.

2.2.2. Utlekkingspotensialet av TBT

Utlekkingsforsøket ble gjennomført med kunstig nedbør. Fordi de forurensede sedimentene vil bli deponert i kystområdet, har man valgt å bruke en typisk kystnedbør (tabell 2.1). Forsøket ble gjennomført i rustfriestålkolonner (d=10 cm, h=40 cm) (bilde 2.1), og det skjematisk forsøksoppsettet er vist i figur 1. Det ble veid inn 4,75 kg sediment (tørstoff) i hver av to søyler (I og II). For å oppnå en vanngjennomstrømming som i løpet av ca. 4 uker gav et akkumulert væske:sediment-forhold (LS-forhold) lik 10, ble strømningshastigheten justert til ca 2 ml per minutt i forsøksperioden. I løpet av 4 uker strømmet 47,5 liter vann gjennom kolonnen. Eluatet fra kolonnen ble samlet opp og eluater samlet opp etter ulike tidsintervaller ble analysert (tabell 2.2). Ledningsevne, pH, salinitet og redoks-forhold ble målt kontinuerlig i eluatet (gjennomstrømningsvannet). Eluatene ble samlet opp i isavkjølte glassflasker. Eluatene ble sentrifugert for å fjerne partikler større enn 0,45 μ m og deretter surgjort (pH 2, 5M HCl) og lagret mørkt ved 4°C før analyse.

For å få et bilde på hvordan utlekkingen fra ulike deler av kolonnen har vært, ble sedimentet i kolonnen presset ut etter utlekkingsforsøket og delt vertikalt i 5 like deler (h:7 cm, diam:10 cm). Fra hver enkelt del ble det deretter tatt ut 3 prøver à 20 gram: en fra kjernen (radius: 0-2 cm), en fra midten (radius: 2-4 cm) og en prøve fra den ytterste delen (radius 5 cm). Sedimentprøvene ble deretter slemmet opp i 40 ml ionebyttet vann og ledningsevnen ble målt.

Tabell 2.1 *Sammensetning av nedbør brukt i utlekkingsforsøket (mg/l).*

pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	NO ₃	NH ₄
4,4	0,88	0,09	0,14	0,12	1,53	1,12	0,77	0,39

Tabell 2.2: *Oppsamling av eluater fra kolonnetesten. Sammenhengen mellom antall porevolumer og væske:jord-forhold (LS). Estimert nedbørmengde i år relaterer seg til nedbørmengden ved kysten i Østlandsområdet, 1000 mm nedbør pr. år.*

LS-forhold	0,05	0,1	0,2	0,5	0,8	1	1,5	2	3	5	7	10
Porevolum	1,4	2,4	4,5	13	16	22	32	46	73	115	164	222
Estimerte år	0,06	0,1	0,19	0,55	0,6	0,9	1,4	2	3	5	7	9,5

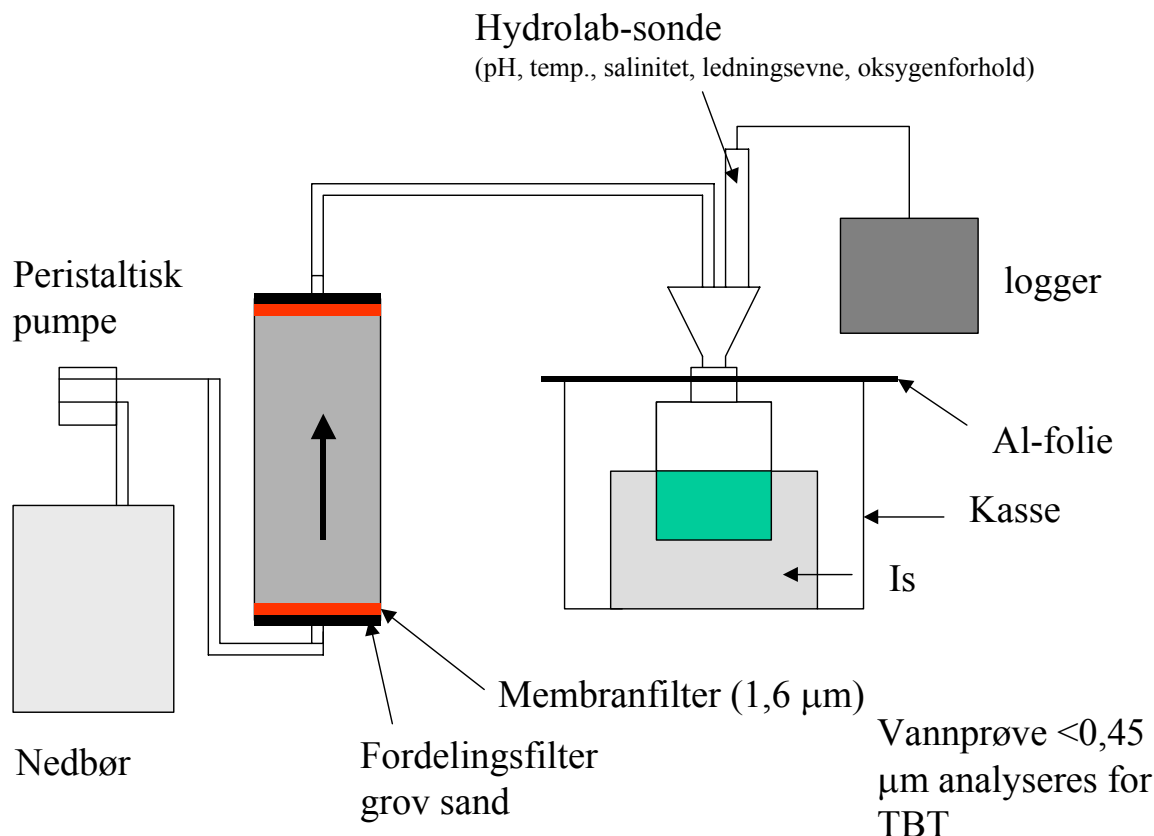


Fig. 2.1: Skjematisk oversikt av forsøksoppsett.

2.2.3. Toksisitetstesting av TBT

Behandling av sediment. Landlevende organismer er følsomme for saltpåvirkning, og det var derfor nødvendig å fjerne en del av saltet fra sedimentene. Sedimentet ble avsaltet etter følgende fremgangsmåte: Sediment og destillert vann ble blandet godt i en bøtte, og massen ble satt til sedimentering i ca 24 timer. Deretter ble vannfasen fjernet og saliniteten til det resterende sedimentet ble bestemt (målt som ionestyrke). Prosessen ble gjentatt til sedimentets ionestyrke var ca 1 mS/cm. Sedimentet ble så tørket til konstant vekt ved 80°C.

TBT ble tilsatt i form av TBT-Cl løst i aceton. Konsentrasjonen i aceton var justert slik at forventet konsentrasjon i sediment ble oppnådd med tilsetning av acetonløsning tilsvarende 20% av sedimentets tørrvekt. Referanse (kontroll) sediment er sediment fra Horten som ikke inneholder tinnorganiske forbindelser. Kjemisk-fysiske forhold i referansesedimentet er ellers sammenlignbare med TBT-forurenset sediment som er anvendt i de andre forsøkene (se tabell 2.4). Følgende TBT-konsentrasjoner ble testet: 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25 og 0 mg/kg. Aceton ble så dampet av over 24 timer i avtrekksskap. Det er i tillegg laget kontrollsediment med og uten tilsetning av ren aceton, for å undersøke om løsemiddelrester har innflytelse på resultatene. Testene gjennomføres i lukkede 100 ml testbeholdere av hardplast. Hver testbeholder inneholder ca 50 g sediment med en gitt konsentrasjon av TBT-Cl.

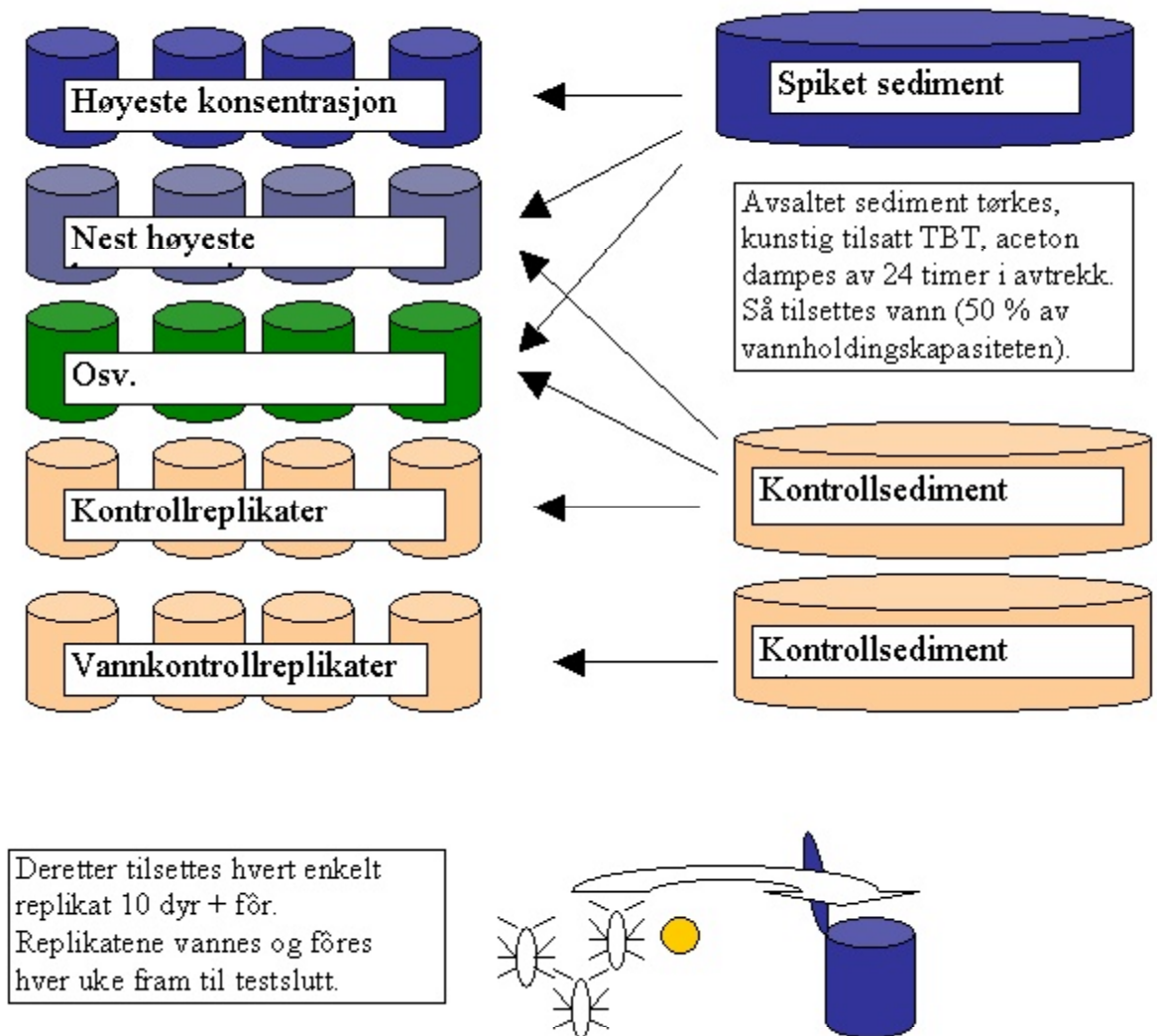


Fig. 2.2: Oppsett for toksisitetstesting med spretthaler og enchytraeider

Testing med organismer. Reproduksjonstester med både spretthaler og enchytraeider er gjennomført i henhold til internasjonale standardprosedyrer (se henholdsvis ISO (1999) og OECD (2000)). Formålet med disse testene er å vurdere effekten av forurensninger på overlevelse og reproduksjon hos spretthaler av arten *Folsomia candida* og enchytraeider av arten *Enchytraeus crypticus*. Disse artene er valgt for testing først og fremst fordi de representerer økologisk viktige grupper av jordlevende organismer og som nevnt er testene standardiserte. *F. candida* er en partenogenetisk art (hunner som føder hunner), mens *E. crypticus* i likhet med for eksempel meitemark, er hermafroditter (tvekjønnede).

I spretthaletesten brukes synkrone dyr dvs. alle individer er på samme utviklingsstadium. Ved start av testen er individene 10-12 dager gamle, utviklingsmessig er dyrene kjønnsmodne uten å ha lagt sitt første egg enda. I starten av testen tilsettes ti hunner av *F. candida* og litt fôr (tørrgjær) til hvert beger. Hver konsentrasjon testes i fire replikater. Eksponeringstiden er totalt 28 dager, og testbeholderne åpnes etter 7, 14 og 21 dager for tilsetning av vann (i henhold til vekttap) og tørrgjær. Etter 28 dager avsluttes testen, og antallet spretthaler telles. Tellingene gjennomføres ved at dyrene utdrives med vann (de flyter på overflaten), og deretter telles de under lupe. Det er lett å skille de voksne som opprinnelig ble tilsatt i testen fra de juvenile som er produsert i eksponeringsperioden. I testen ser man derfor både på effekter på overlevelse og på reproduksjonskapasitet til overlevende individer.



Bilde 2.1: Bilde av spretthale (*Folsomia candida*).

I enchytraeidetesten brukes ikke synkrone dyr, men kjønnsmodne dyr (dvs. dyr med clitellum) av omtrent samme størrelse. I starten av testen tilsettes ti individer av *E. crypticus* og litt fôr (kokt, tørket og malt havregryn) til hvert beger. Hver konsentrasjon testes i fire replikater. Eksponeringstiden er totalt 28 dager, og testbeholderne åpnes etter 7, 14 og 21 dager for tilsetning av vann for å kompensere for vekttap pga. fordampning og tørrgjær. Testen avsluttes ved å riste testsediment med vann i testbegerne, og så sette begerne til sedimentering. Etter at supernatanten klarer opp, blir dyrene da liggende på overflaten av sedimentet. Dyrene suges så over på en petriskål med vann, hvor de telles under lupe. Også i denne testen er det lett å skille de voksne "mordyrene" som opprinnelig ble tilsatt i testen fra de juvenile som er produsert i løpet av eksponeringsperioden.



Bilde 2.2: Bilde av enchytraeider (*Enchytraeus crypticus*).

Analyse av data

Tellingene fra hvert enkelt replikat (gjentak) benyttes i den statistiske analysen av testdataene. Fra økotoksikologiske tester oppgis normalt to summeparametre som tilsvarer en terskelverdi for toksiske effekter. Den ene er den såkalte NOEC-verdien (No Observable Effect Concentration), som er den høyeste konsentrasjonen i testen som ikke gir signifikant effekt på testens mest følsomme endepunkt (dvs. reproduksjon eller overlevelse). Den andre er den såkalte EC10-verdien, som er den konsentrasjon av testsubstansen som er estimert å gi en 10 % reduksjon i testens mest følsomme endepunkt.

NOEC-verdien bestemmes ved variansanalyse (ANOVA) og Dunnett's test på 5 % nivå, etter å ha sjekket at forutsetningene for å benytte metoden på dataene, er oppfylt. Dataprogrammet JMP (versjon 4.0) benyttes for disse analysene (SAS, 1996). På tilsvarende måte bestemmes også den laveste konsentrasjon som gir signifikant effekt, den såkalte LOEC-verdien (Lowest Observable Effect Concentration).

For å beregne EC10, benyttes et dataprogram kalt ICp, som er utgitt av amerikanske miljøvernmyndigheter (Nordberg-King, 1993). Det er en lineær interpolasjonsmetode som fungerer godt på data hvor responsen er monotont avtagende med økende konsentrasjon. Med dette programmet beregnes også en EC50-verdi (50 % effekt på reproduksjon), samt en LC50-verdi (50 % effekt på overlevelse).

2.3 RESULTATER OG DISKUSJON

2.3.1 Kjemisk-fysisk karakterisering av sediment

Tabell 2.3 viser at partikler i størrelsesområdet 0,2-0,02 mm (fin sand til grov silt) dominerer og utgjør nærmere 80 % av sedimentet. Innholdet av tinnorganiske forbindelser i disse størrelsesfraksjonene er imidlertid lavere enn i de finere fraksjonene (<0,02 mm) slik at den største mengden tinnorganiske forbindelser finnes i fraksjonen <0,02 mm. I sedimentet som er brukt her finnes for eksempel mer enn 50 % av TBT i fraksjonen <6 µm, og 37 % i fraksjonen 2-0,45 µm (figur 2.3). Dette har betydning både i forhold til tiltak, partikkelseparatoring av utvalgte fraksjoner, og for vurderinger knyttet til mulig spredning av tinnorganiske forbindelser etter deponering på land (partikkeltransport). Partikler mindre enn 6 µm vil kunne transporteres med vann både via overflateavrenning og gjennom porer i jord (makroporetransport). Det er derfor svært viktig at sedimentene i minst mulig grad utsettes for erosjon ved deponering på land og at tiltak for å redusere spredning også tar hånd om partikkelspredning.

Tabell 2.3: Partikkelfordeling i TBT-forurenset sediment fra Horten, samt innhold av tinnorganiske forbindelser (oppgitt som µg/kg tørrvekt) og organisk materiale (glødetap) i de ulike fraksjonene.

Fraksjon	Partikkelstørrelse	Fraksjon %	TOC %	Glødetap %	TBT µg/kg	DBT µg/kg	MBT µg/kg
Sand	2-0,6 mm	2,1	1,21	2,1	102	270	309
	0,6 - 0,2 mm	4,1	0,6	1,1	727	126	105
	0,2 - 0,06 mm	49,5	0,19	0,4	44	31	35
Silt	0,06–0,02 mm	28	0,19	0,5	34	35	34
	0,02-0,006 mm	4,8	0,68	2,0	219	123	115
	6–2 µm	2,9	1,73	5,1	537	337	253
Leir	2-0,45 µm	8,6	2,01	4,6	436	380	248

Innholdet av tungmetaller i det TBT-forurensete sedimentet er generelt lavt og overholder normverdiene som er satt for mest følsomt arealbruk (SFT-veileder 99:01A).

Tabell 2.4: *Kjemisk-fysisk karakterisering av TBT-forurenset sediment og referanse-sediment (brukt til toksisitetstester) fra Horten havn, beregnet som prosent av tørrstoff.*

Parametre	TBT-forurenset sediment	Referanse-sediment
Tributyltinn (TBT; µg/kg)	283	i.d.
Dibutyltinn (DBT; µg/kg)	145	i.d.
Monobutyltinn (MBT; µg/kg)	139	i.d.
Totalt organisk karbon (%)	0,3	0,2
Total karbon (%)	0,5	0,2
pH	8,7	8,3
Glødetap (%)	1,2	
Totalt nitrogen (%)	< 0,05	
Ammonium (mg/kg)	9,24	
Nitrat + nitritt (mg/kg)	< 0,56	
Natrium (mg/kg)	3470	
Kalisum (mg/kg)	9150	
Jern (mg/kg)	15000	
Fosfor (mg/kg)	491	
Svovel (mg/kg)	1750	
Aluminium (mg/kg)	9230	
Kobber (mg/kg)	13	
Sink (mg/kg)	45,3	
Nikkel (mg/kg)	15,9	
Krom (mg/kg)	23,5	
Arsen (mg/kg)	< 5	
Bly (mg/kg)	17,7	
Kvikksølv (mg/kg)	<0,015	
Kadmium (mg/kg)	<0,4	

i.d.: ikke detektert

2.3.2. Mineraler i ulike størrelsesfraksjoner

Partikkelens diameter har stor betydning for hvor stor partikkeloverflaten vil bli per vektenhet. Mens grov sand kan ha en spesifikk overflate på $0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kan silt ha en spesifikk overflate som er 100 ganger større. Dette er beregnet ut fra kuleformede partikler. Både i silt- og leirfraksjonen er det leirmineraler som har spesifikk overflate på noen få $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ til flere hundre $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dette skyldes at disse mineralene er plateformede.

Overflateegenskapene til partikler i de ulike fraksjonene er forskjellige også fordi mineralsammensetningen varierer. Ved avtakende partikkelstørrelse øker andelen av de plateformede leir- og glimmermineralene i fraksjonen. Leir- og glimmermineralene har en større kapasitet til å binde til seg ulike forbindelser per overflateenhet sammenlignet med mineraler som feltspat og kvarts som er de dominerende mineralene i de groveste fraksjonene. Fraksjonene med størst diameter fra det undersøkte sedimentet er dominert av mineraler som plagioklasfeltspater og kvarts mens de finere fraksjonene er dominert av leirmineralene kloritt og illitt og glimmermineralet muskovitt.

Korrelering av TBT-konsentrasjon og organiske innhold, enten målt indirekte med glødetap eller organiske karbon, viser at det er god samsvar mellom disse parametrene. Partikkelfraksjonene 0,2 mm - 0,06 mm og 0,06 mm - 0,02 mm som utgjorde til sammen 68 % av sedimentet, hadde bade de laveste TBT-konsentrasjonene og innhold av organisk karbon. De to fraksjonene mindre enn 6 μm hadde høyest TBT-konsentrasjon og organisk innhold. Større bindingskapasitet i de minste størrelsesfraksjonene er nok et resultat av både større mineraloverflate og av høyere organisk innhold (figur 2.3).

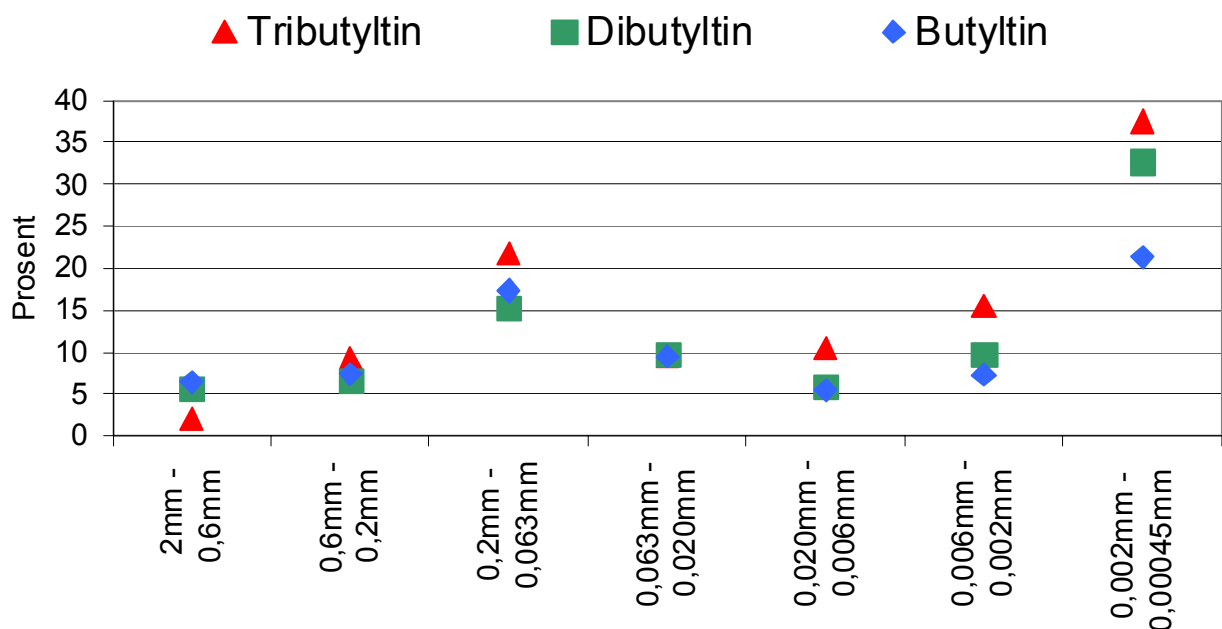


Fig 2.3: Prosentvis fordeling av tinnorganiske forbindelser i ulike partikkelstørrelsesfraksjoner i sediment.

2.3.3. Utlekkingsforsøk

I løpet av utlekkingsforsøket har 47,5 liter vann strømmet igjennom kolonnen. Denne vannmengden tilsvarer 9,5 års nedbør dersom det antas en årlig nedbør på 1000 mm og 50% infiltrasjon i massene. Dette gir en indikasjon på de mengdene vann som er tilført kolonnen i løpet av de 3 ukene forsøket varte.

pH

pH i sedimentet ble målt til 7,2 og pH i elueringsvæska (simulert nedbør) var 4,5. pH i eluatet varierer mellom 7,5 og 9 (Figur 2.4). pH var høyest den første uka (tilsvarer i dette scenariet ca. 3 år), (pH 8,5-9) og avtar deretter i løpet av uke 2 (ca 6 år) til i underkant av pH 8. pH økte deretter til mellom 8,5 og 9, trolig på grunn av at kolonnen ble tappet for vann som følge av et uhell. I løpet av den siste uken sank pH igjen til i underkant av 7,5 (ca. 9 år). Det er da forutsatt at en normal nedbørsmengde over år gir samme effekt som en høy vannmengde i løpet av kort tid. Selv om sedimentet inneholder en del sjøvann med relativt høy bufferkapasitet, synker pH gjennom utlekkingsforsøket. Bufferkapasiteten i sedimentet er imidlertid så vidt høy at det vil ta svært lang tid før pH i massene vil bli 4,5. De tinnorganiske forbindelsene TBT, DBT og MBT har alle dissosiasjonskonstanter i intervallet 6-7, og dvs. at i pH intervallet 6-7 er halvparten av TBT i kation-ion og halvparten som et uladet forbindelse. I sedimenter med mye pH-avhengige ladninger vil derfor TBT ha lavest mobilitet i dette pH-området. Dette skyldes som nevnt at det er i dette intervallet det finnes mest positivt ladete tinnorganiske forbindelser i forhold til negativt ladete mineraloverflater. Dette forholdet er imidlertid avhengig av type sedimenter (mengde og type leirmineraler) og salinitet.

Salinitet

Saliniteten avtar som forventet relativt raskt (figur 2.4) fordi saltene i sedimentet vaskes raskt ut, fra 16 til 1 ‰, i løpet av to dager (tilsvarer ca. mindre enn ett år). Det er vist at salinitet har en vesentlig betydning for Kd-verdien og dermed utlekkingsgraden av TBT (Hock et al., 2002). Det er vist at Kd-verdien for TBT er ca. 3 ganger lavere i sjøvann (salinitet 32 ‰) enn i ferskvann (0 ‰). Det er viktig å være klar over at avrenning fra sjøsedimenter vil kunne ha betydelig negativ effekt på organismer som lever i jord i nærheten av et deponi.

Konsentrasjon i eluater og prosent utvasking

Konsentrasjonene av tinnorganiske forbindelser i eluatene avtar ettersom utvaskingen pågår (figur 2.5), i det gitte forsøket sank TBT-konsentrasjonen i eluatet fra ca. 0,45 µg/l og stabiliserte seg rundt 0,05 µg/l i hele utlekkingsperioden. Konsentrasjonen avtok raskere for TBT enn for DBT og MBT. Den langsomme nedgangen i konsentrasjoner viser imidlertid at mobiliseringen og dermed utvaskingen skjer langsomt og at det vil ta lang tid før tinnforbindelsene under de gitte strømningsforholdene er vasket ut fra sedimentet. I kolonneforsøket er ca. 0,5 % av TBT og 0,1-0,2 % DBT og MBT (prosent av totalt innhold) vasket ut fra sedimentet (figur 2.6) i løpet av den estimerte 9,5 års nedbørsperioden. Dette viser at den vannløselige fraksjonen av tinnorganiske forbindelser i sedimentene er relativt liten i forhold til det totale innholdet i sedimentet.

I risteforsøk med Horten-sediment og destillert vann ved pH 4 og et væske:jord-forhold på 5 (halvparten av væske:jord-forholdet som brukt i kolonneforsøket), ble totalt ca. 4% TBT, 0,7 % DBT og 0,4 % MBT mobilisert (Eggen et al., 2003, under rapportering). At det i risteforsøket ble mobilisert mer tinnorganiske forbindelser enn i kolonneforsøket viser at det er mer tinnorganiske forbindelser tilgjengelig for utlekking i sedimentet etter kolonneforsøket. Erfaring viser at det er vanlig at en mindre andel av den vannløselige fraksjonen i jord eller sediment frigjøres og lekker ut i kolonneforsøk enn i risteforsøk. Dette skyldes flere forhold. For det første er det kortere kontaktid mellom elueringsvæsken og sedimentet i et kolonneforsøk sammenlignet med et risteforsøk. For det andre vil de fysiske bevegelsene i et risteforsøk øke mobiliseringen i forhold til en jevn strømming gjennom sedimentet. I tillegg vil strømmingen i en slik kolonne aldri bli helt lik i hele massen. Dette siste skyldes at elueringsvæsken alltid til en viss grad vil strømme i kanaler og makroporer i sedimentet i kolonnen. Målinger av ionestyrken i sedimentet etter kolonneforsøket

viste at saltinnholdet i alle deler av sedimentet i kolonnen var redusert med ca. 90 % i forhold til saltinnholdet ved starten av forsøket. Målingene indikerer at det har vært en noe høyere utvasking av salter i kjernen av kolonnen i de nederste 15 cm og en noe større utvasking i ytterkanten i den øvre delen, men forskjellene er ikke store. Det har altså vært en relativt jevn strømming gjennom sedimentet, men enkelte deler kan likevel være noe mer utvasket enn andre. Vi tror imidlertid at dette har liten betydning for den relativt lave andelen utvasking som ble målt. Tatt i betraktning de relativt tette massene (porevolum 4,6 %, permeabilitet $4,4 \times 10^{-5}$ m/s ved 0,6 bar) har strømmingen i kolonnen vært homogen i sedimentet. Resultatene fra kolonneforsøket med mettet vannstrømming over en gitt tid, gir totalt sett en mer realistisk indikasjon på de konsentrasjoner av organiske tinnforbindelser som kan forventes i avrenning fra sedimentet, og den totale mengden som kan lekke ut over tid under feltforhold, enn resultatene fra risteforsøket.

I risteforsøk er distribusjonskoeffisientene, K_d for de tinnorganiske forbindelsene målt til henholdsvis ca. 200 l/kg for TBT og 2000-3000 l/kg for DBT og MBT (Jordforsk, under rapportering). Også kolonneforsøket viser at TBT, som er mest giftig, er ca. 10 ganger mer mobilt enn nedbrytningsproduktene DBT og MBT.

For å prøve å estimere hva avrenning fra et deponi med dette sedimentet vil betyr for miljøet rundt, kan man tenke seg følgende scenario:

En m^3 TBT-forurenset sediment fra Horten havn (samme konsentrasjon som i kolonneforsøket: 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ts) legges i en haug på et areal $2,25\text{m}^2$ (1,5 m x 1,5 m). Hvis en antar ca. 0,5% avrenning av TBT i løpet av en periode på 9,5 år (estimert på grunnlag av utvaskingsforsøket), vil dette medføre en total avrenning av 2,1 mg TBT/kg i hele perioden. Hvis en videre stipulere at jorden har et relativt høyt organisk innhold og dermed antar binding i det øverste jordlaget, antatt 20 cm, vil det i dette scenariet medføre en gjennomsnittlig TBT-konsentrasjon på 2,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ved deponering på jord med lite bindingskapasitet, vil TBT transporteres ned til dypere jordlag, og faren for spredning kan bli et problem.

Det foreligger ikke nedbrytningsdata av TBT i sedimenter eller vann under forhold som er relevant for våre beregninger (tatt i betraktning at TBT brytes ned raskere under aerobeforhold ved landdeponering enn hva eksisterende data for sedimenter i marint anaerobt miljø), og effekten og betydningen av nedbrytning er derfor ikke vurdert inn i våre estimater.

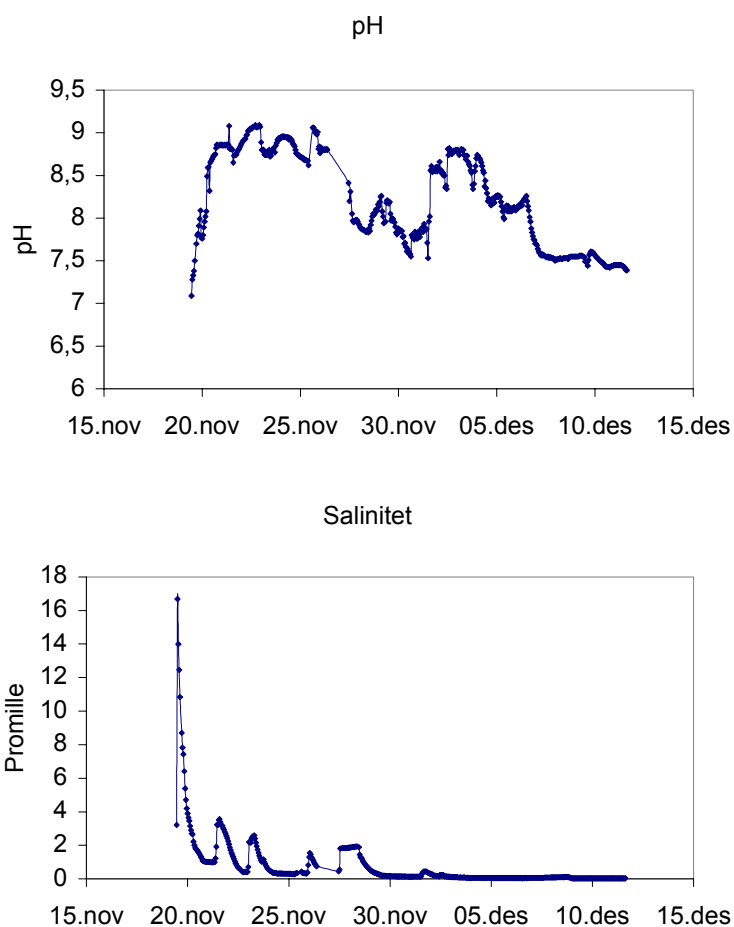


Fig 2.4 Endring i eluat gjennom forsøksperioden; pH (topp) og salinitet (bunn.)

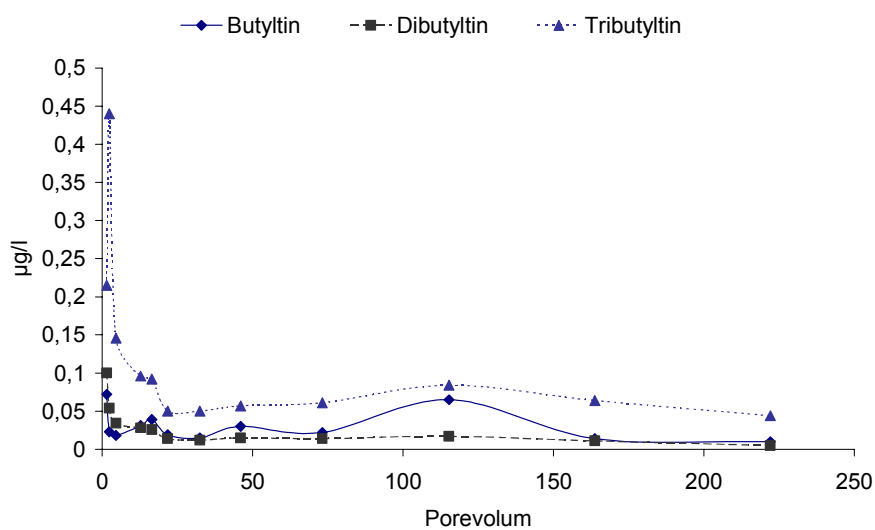


Fig. 2.5: Konsentrasjoner ($\mu\text{g/l}$) av tributyltinn, dibutyltinn og butyltinn i eluater fra utlekkingsstesten plottet mot antall porevolumer elueringsvæske som har strømmet gjennom kolonnen.

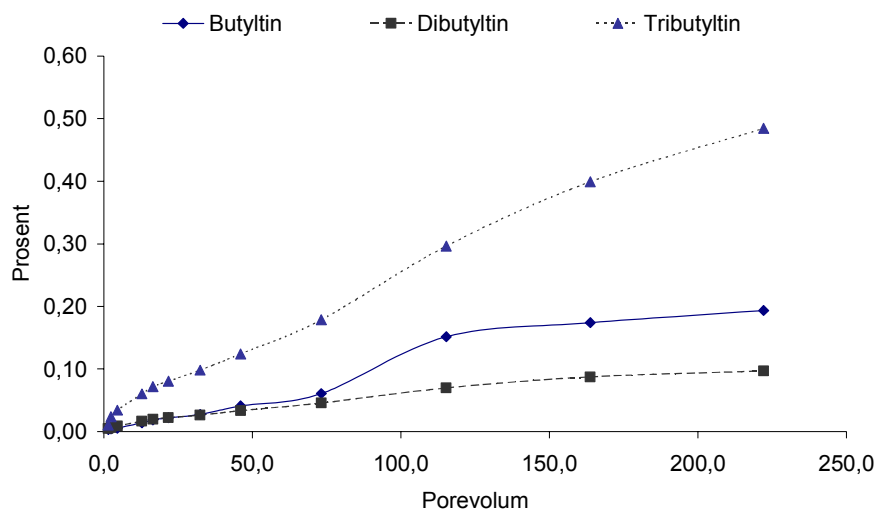


Fig. 2.6: Prosent utlekking av ulike tinnorganiske forbindelser som funksjon av antall porevolumer elueringsvæske som har gått igjennom sedimentet.

2.3.4. Effekter på terrestriske økosystemer

Toksisitetstesting viste at avsaltet sjøsediment fungerte godt som levested for de testede organismene. For spretthaler var gjennomsnittlig reproduksjon noe lavere enn det vi normalt finner ved testing i landbruksjord og standardjordtyper, men reproduksjonen var likevel langt høyere enn det minstekravet som er satt i teststandarden. Da det ikke var noen signifikant forskjell på kontrollreplikater med og uten aceton, kan det konkluderes med at dette løsemidlet i seg selv ikke hadde noen effekt på organismene. Resultatene viser ellers at TBT er relativt giftig overfor terrestriske invertebrater, at reproduksjon er et mer følsomt endepunkt enn overlevelse, og at den enchytraeide-arten som ble testet var noe mer følsom enn spretthalerne. Den beregnede terskelverdien for effekter (10 % reduksjon i reproduksjon) er 0,2 og 0,7 mg TBT-Cl/kg sediment (tørrvekt) for henholdsvis enchytraeider og spretthaler. Konsentrasjonene som er funnet i sedimentet (tabell 2.3 og 2.4) ligger på dette konsentrasjonsnivået. Dose-responskurver for de to testene er gitt i figur 2.7 og 2.8, og resultater fra statistisk analyse av disse dataene er gitt i tabell 2.5.

De valgte testartene lever i overflatejord, og er dermed representative for organismer som kan etablere seg i utildekkede deponimasser som har lav saltinnhold, eller i jord som er kontaminert av TBT.

Konsentrasjonen av TBT i forurenset sediment i denne studien (280 µg/kg) er i samme størrelsesorden som effektnivået av TBT som vi finner i testene med enchytraeider (10 % reduksjon i reproduksjon (EC_{10})=200 µg/kg) og spretthaler (EC_{10} =1200 µg/kg) i sediment som var kunstig tilsatt TBT. De beregnede 50 % effektkonsentrasjonene for henholdsvis reproduksjon (EC_{50}) og overlevelse (LC_{50}) for de samme artene var EC_{50} =670 µg/kg og LC_{50} =3200 µg/kg (enchytraeider) og EC_{50} =2100 µg/kg og LC_{50} =6400 µg/kg (spretthaler), og er høyere enn konsentrasjonen i vårt utgangssediment.

Ved deponering av disse sedimentene på land, under betingelsene beskrevet i scenariet i kapittel 2.3.2., vil TBT-konsentrasjoner i omkringliggende jord grovt estimert til 2,6 µg TBT/kg. Ved så lave konsentrasjoner vil man ikke forvente effekter på overlevelse eller reproduksjon av de to testede artene av spretthaler og enchytraeider. Det er imidlertid viktig å understreke at spretthaler

og enchytraeider ikke forventes å være de mest følsomme organismene for effekter av TBT i terrestrisk miljø. Kunnskap om effekter av TBT i marint system gir grunnlag for å tro at hormoneffekter på bløtdyr, samt akkumulering i næringskjeden, er mer kritiske med tanke på uønskede effekter i terrestrisk økosystem.

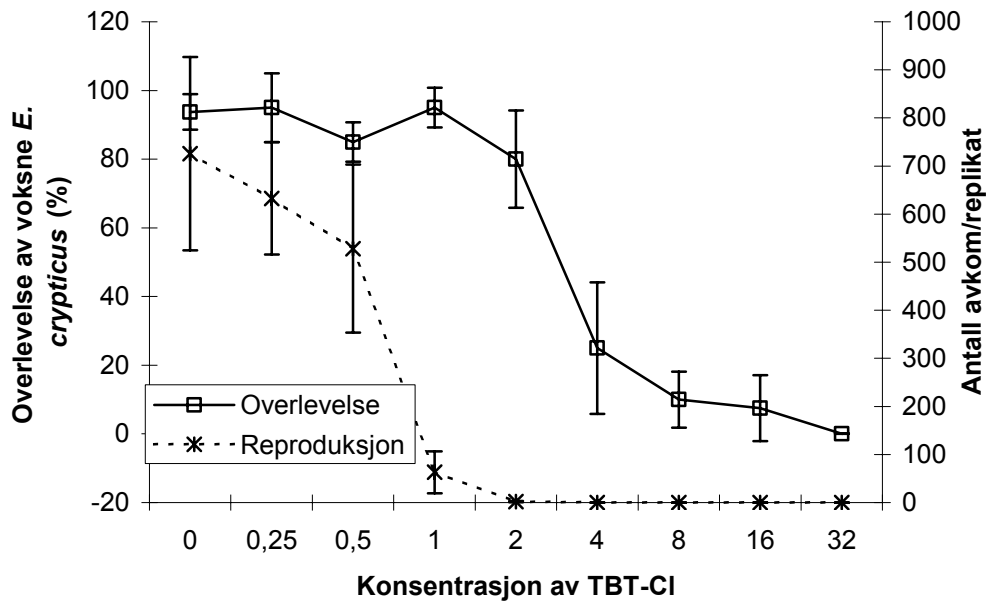


Fig 2.7: Overlevelse av voksne individ og antall avkom (reproduksjon) i testen med *Enchytraeus crypticus*. Figuren viser gjennomsnitt ± standardavvik for de ulike konsentrasjonene av TBT-Cl (nominelle konsentrasjoner) oppgitt som mg/kg ts.

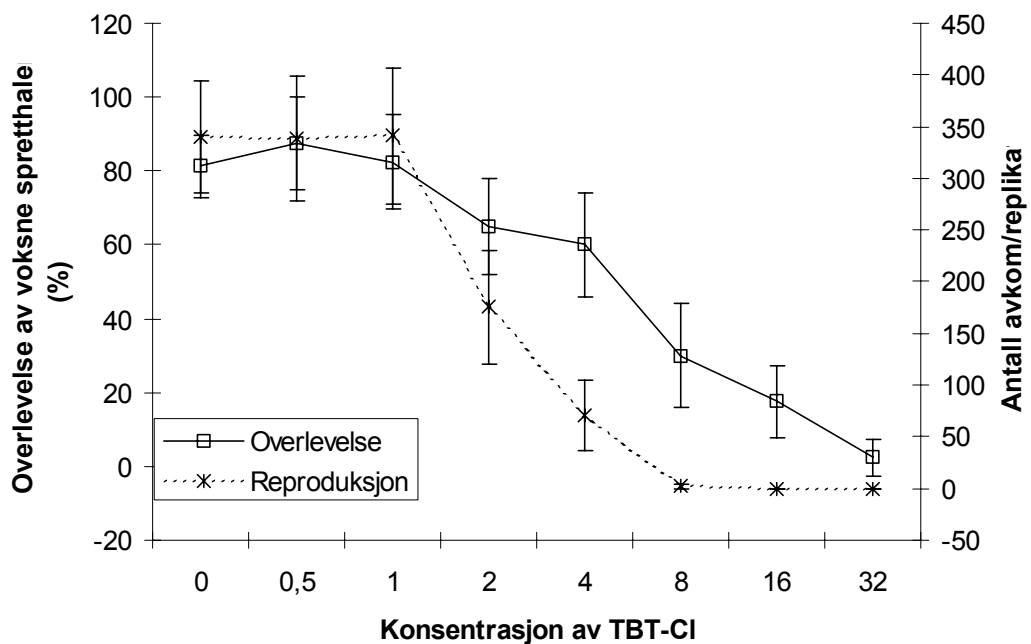


Fig. 2.8: Overlevelse av voksne individ og antall avkom (reproduksjon) i testen med *Folsomia candida*. Figuren viser gjennomsnitt ± standardavvik for de ulike konsentrasjonene av TBT-Cl (nominelle konsentrasjoner) oppgitt som mg/kg ts.

Tabell 2.5: Oversikt over beregnede NOEC, LOEC, EC10, EC50 og LC50-verdier for testene med spretthaler (*Folsomia candida*) og enchytraeider (*Enchytraeus crypticus*).

Testorganisme	Beregnete effektkonsentrasjoner for TBT-Cl i avsaltet sjøsediment (mg/kg). For L(E)Cx-verdier, er 95 % konfidensintervall gitt i parentes.				
	NOEC	LOEC	EC10	EC50	LC50
F. candida	1	2	1,2 (0,6-1,3)	2,1 (1,8-2,8)	6,4 (5,0-8,3)
E. crypticus	0,5	1	0,19 (0,09-0,54)	0,67 (0,54-0,76)	3,2 (2,8-3,9)

*Pilotprosjekt - Opprydding av TBT
Forurensede Sedimenter*

Kapittel 3: Delprosjekt

Reaktiv transport av TBT i landdeponerte sedimenter

3.1 INNLEDNING

Det har så langt vært utført et begrenset antall studier på karakterisering av bindings- og nedbrytningsegenskapene og effekter av mikrobiell økologi og næringstransport i marine sedimenter (Dahlöf et al). Det foreligger også svært begrenset informasjon på oppførsel av TBT i grensesnittet mellom det terrestriske og marine miljø. Denne informasjonen er heller ikke sammenstilt og eller tilgjengelig på en slik måte at den er direkte anvendbar til risikovurdering av et mulig lagings- eller bruksscenario.

Målsetningen med dette deleprosjektet er å utvikle metodikk for kvantifisering av reaktiv transport av TBT. Begrepet reaktiv transport er ensbetydende med de fysiske transport/spredning, biokjemiske nedbrytnings og tilhørende kjemiske prosesser (som følge av endrede mineral vann likevekter).

For på best mulig måte å løse denne problemstillingen er det innledningsvis beskrevet bindingsmekanismer og en konseptuell modell for fordeling av TBT i et sediment/porevann miljø. Videre er det lagt frem resultater fra litteraturstudie og gjennomgang av miljørisiko for TBT i et slikt system (i.e. sediment/porevann). Dette danner igjen grunnlaget for videre prosessforståelse og utvikling av metodikk for kvantifisering av TBT utlekking. Fordi oppførsel av TBT er avhengig av sammensatte prosesser, er det viktig å gjøre metodikken så anvendelig som mulig. Vi har derfor valgt å integrere denne i en en-dimensjonal (1D) numerisk strømming og geokjemisk reaksjonsmodell. Det allment tilgjengelige modellverktøyet PHREEQC (Parkhurst og Appelo, 1999; www.xs4all.nl/~appt/index.html) er tatt i bruk. Figur 3.1 illustrerer fremgangsmåten og hvordan de forskjellige elementene i arbeidet bygger på hverandre. Pilene viser tidsplanen.

Det er viktig å bemerke at modelltilnærmingen skal kunne ut i verifisering. Modellberegninger bør tilstrebe et best mulig samsvar med observasjoner i laboratorieforsøk. En fullstendig sammenligning med virkeligheten har ikke så langt ikke vært praktisk mulig. Grunnen til det er at laboratorieforsøk og modellutvikling har pågått parallelt. For at verdien av dette arbeidet skal bli enda større vil videre arbeid i 2003 fokusere på en tettere kopling og sammenligning mellom laboratorieforsøk og modellering.

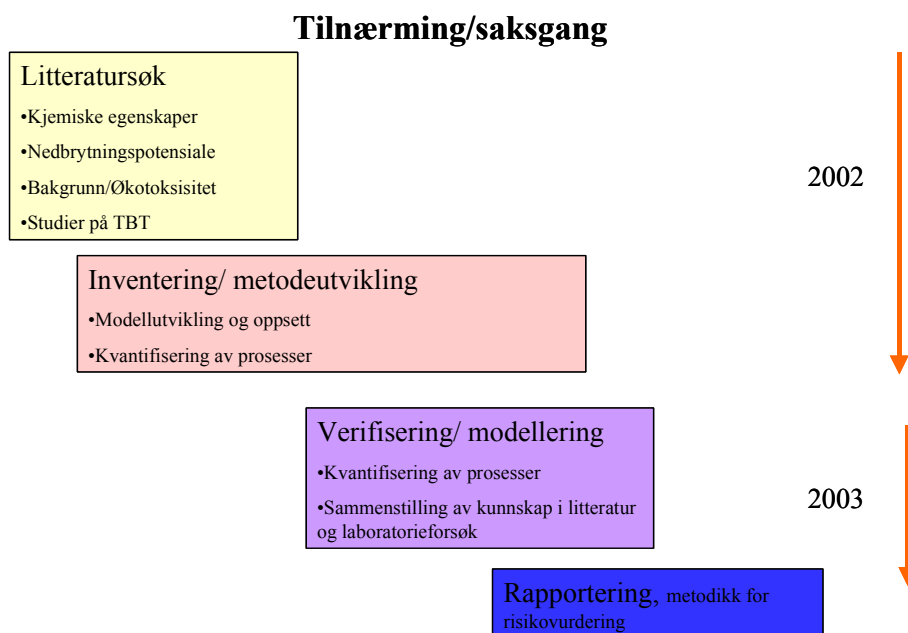


Fig. 3.1. Skjematisert fremstilling av fremgangsmåten og tidsplanen i arbeidet

3.2 BINDINGSEGNSKAPER OG FASEFORDELING

3.2.1 Bakgrunn/prosessforståelse

For å bedre forstå de fysiske og biogeokjemiske prosessene som avgjør oppførsel av organiske miljøgifter som TBT i det ytre miljøet, er det først nødvendig å forstå fasefordelingen og bindingsegenskapene av TBT. Dette er beskrevet eksempelvis for et sediment/porevann/luft system.

Med bindingsegenskaper menes de prosessene som styrer hvorvidt ulike stoffer vil assosiere med en fast overflate. Dette kalles også sorpsjon, og inkluderer både adsorpsjon og absorpsjon, avhengig henholdsvis om molekylet bindes til en to dimensjonal overflate eller trenger igjennom en tre dimensjonal matriks. Denne fasefordelingen er gjeldende for stoffer i gass og løst form, og er avgjørende for forurensingstransport, spredning og nedbrytning.

Betydningen av dette kan lett forstås med kunnskap om at molekyler med lik oppbygging oppfører seg svært annerledes hvis de er (a) i en gassfase eller (b) omringet av vannmolekyler og ioner, (c) bundet til en overflate eller (d) begravd/oppløst i en fast matriks. I denne forstand er det klart at transport av vannløste molekyler i miljøet vil være forskjellig fra transport av de samme molekylene bundet til en partikkel som feller ut av løsning. Likeledes vil transport av et gitt stoff i et porøst medium være avhengig av stoffets affinitet for forskjellige deler av dette mediet. I tillegg vil kun løste forbindelser kunne kolliderer med skiller som fører til endret fordeling av stoffet i et sediment, vann, luft type system. Faseoverganger er følgelig styrt av stoffets løste bestanddeler. Samtidig, siden molekylær forflytning er en forutsetning for opptak av organiske forurensingsstoffer av organismer, er biotilgjengeligheten og dermed også stoffets nedbrytningshastighet og toksisitet sterkt påvirket av dets sorpsjons egenskaper.

Figur 3.2 viser en konseptuell modell for hvilke mekanismer/prosesser som vil innvirke på mobilitet ved lagring av TBT-forurensede marine sedimenter på land. TBT vil avhengig av affinitet for sediment (gult) og porevann (blått), og fordeles mellom disse mediene etter en fordelingskonstant (k_d) for konsentrasjonen av adsorbert til oppløst stoff ($L \cdot kg^{-1}$). Samtidig kan leirpartikler (grønne) med adsorbert TBT (rødt) transporteres i porevannet. Biotilgjengelighet styres av diffusjonshastigheten av adsorbert og oppløst TBT i porevannet til biofasen/mikroorganismer uavhengig av utvasking av leirpartikler. Ulike nedbrytningsrater for TBT på sediment og TBT i porevann kan forklares ved at diffusjonshastigheten til biofasen er mye raskere for oppløst enn for adsorbert TBT.

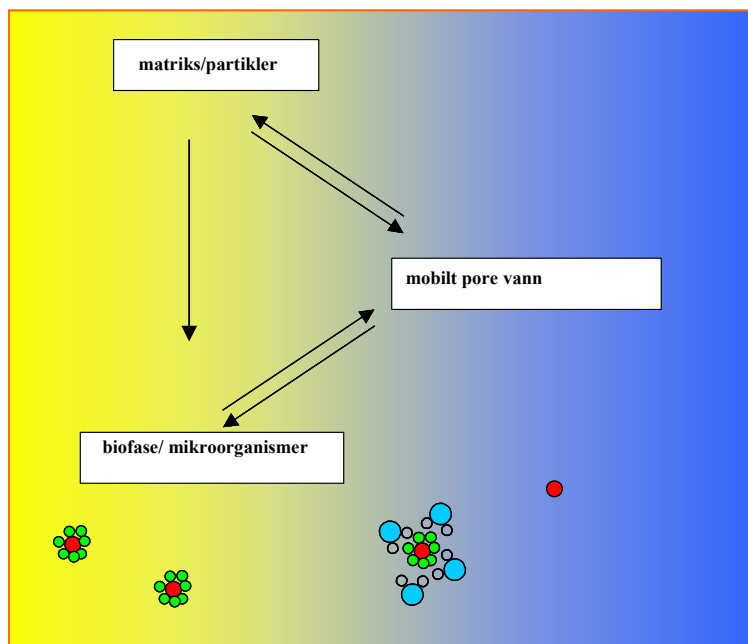


Fig. 3.2: Konseptuell for oppførsel av TBT i sediment/porevann system (TBT, rød, leirpartikler (grønne), vannmolekyler, blå. TBT kan desorberes både fra sediment og hydrerte leirpartikler.

3.2.2 Sorpsjon og overflate-reaksjoner

Det er flere mekanismer som styrer graden av binding/ opptak av et molekyl til en fast overflate og eller matriks. Adsorpsjon til en overflate er som oftest reverserbar og inkluderer mekanismer som ionebytting og kompleksbinding til hydroksider og organisk materiale. Ikke reverserbar sorpsjon er mest fremtredende der molekylet taes opp i selve sedimentmatrikset. For organiske molekyler kan dette foregå ved at molekylet løses opp i det organiske materialet på sedimentet. For inorganiske stoffer kan dannelse av faste løsninger (dvs "solid solutions") bidra til en mer permanent opptak av stoffet. Dannelse av faste løsninger er spesielt viktig for opptak av tungmetaller og foregår ved at tungmetallet delvis erstatter en annen løst forbindelse ved mineralutfelling.

I prinsippet kan alle faste overflater i sedimenter være adsorbent. Partikler som har store spesifikke overflater kan imidlertid adsorbere mer enn partikler med mindre overflate areal. Kornstørrelsen til mineralkorn vil dermed påvirke adsorpsjonskapasiteten betraktelig. Partikler som har stor spesifikk overflate er først og fremst leirpartikler (mineralkorn mindre enn 2 μm), men også større mineralkorn med et organisk belegg eller med jernoksider og hydroksider vil ha en stor spesifikk overflate. Adsorpsjonskapasiteten er dermed forbundet med leirinnholdet, type leirmineral, organisk materiale og oksid- og hydroksidinnhold.

Vanligvis er utbyttbar kationkapasitet (CEC, Cation Exchange Capacity) for sedimenter oppgitt i meq/100 g. En empirisk ligning som relaterer CEC til andel leire og organisk karbon er (Appelo & Postma, 1996):

$$\text{CEC (meq /100 g)} = 0,7 \cdot (\% \text{ leire}) + 3,5 \cdot (\% \text{ karbon}) \quad (3.1)$$

Likeledes, hvis fraksjonen av organisk karbon (f_{oc}) sedimentet er større en 0.001, kan fordelingskoeffisienten (k_d) beregnes empirisk fra fordelingskoeffisienten mellom organisk karbon og vann (k_{oc})

$$k_d = k_{oc} \cdot f_{oc} \quad (3.2)$$

k_{oc} kan igjen beregnes fra oktanol vann fordelingskoeffisienten (k_{ow}) som følge (Schwartzsach og Westall, 1985):

$$\text{Log}(k_{oc}) = \text{Log}(k_{ow}) - 0.35 \quad (3.3)$$

3.3 LITTERATUR GJENNOMGANG

3.3.1 Databaser

På biblioteket ved Norges Landbrukshøgskole (NLH) hvor søket fant sted ble det søkt i både ISI og BIBSYS databasene. Søket gav til sammen ca 33 treff.

3.3.2 Kjemiske egenskaper

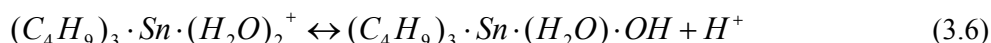
Tributyltinn (TBT) er en kation organisk tinnforbindelse bestående av et tinn molekyl som er bundet til 3 butyl grupper et anion.

Tabell 3.1. under gir en oversikt over TBT's fysiske/kjemiske egenskaper med hensyn til fordeling mellom vann og sediment (Jensen, 2000):

Tabell 3.1: *Kjemiske egenskaper*

Molykylformel	$(C_4H_9)_3 Sn^+ X^-$
Molvekt TBT	290,1g
Vannopløslighet	Varierer fra <1 til >200 mg/l, avhengig av temperatur, pH og ionesammensetning
Oktanol/ vannfordelings koeffisient ($\log k_{ow}$)	2,2-4,4 (Fent 1996) 3,5-5,1 (Arnold et al 1997) I havvann: 3,54-3,74 (Mortensen 1993)
Sediment/vann fordelingskoeffisient ($\log k_d$)	I størrelses orden 2-5 (målt) (Batley 1996)

Spesieringen av TBT-kationet i en vandig løsning kan beskrives som følge :



Dissosiasjonskonstanten (K_{TBT}) for frigjøring av protonet (H^+) blir da

$$\frac{[(C_4H_9)_3 Sn(H_2O)OH] \cdot [H^+]}{[(C_4H_9)_3 Sn(H_2O)_2^+]} = K_{ia} = 10^{-6.3} \quad (3.7)$$

Det er viktig å merke at reaksjonen i (3.6) og (3.7) over viser at TBT foreligger som en hydrert forbindelse i løsning og at det er denne forbindelsen som bærer en ladet tendens. TBT vil foreligge som et kation ved $pH < 6.3$, og som en nøytral ikke ladet forbindelse ved $pH > 6.3$.

3.3.3 Nedbrytning og halveringstider

TBT brytes langsomt ned til mono- (MBT) og dibutyltinnforbindelser (DBT) i naturen. Nedbrytingshastigheten påvirkes av en rekke faktorer, blant annet lys, oksygenforhold, biologisk aktivitet, vev og substrater. Både biotisk og abiotisk nedbrytning av TBT foregår ved trinnvis debutylering med splitting av karbon-tinn binding. TBT danner dibutylderivater som er lettere nedbrytbare enn tributyltinn.

Halveringstidene for triorganiske tinnforbindelser er i litteraturen oppgitt til å være svært lang i sedimenter; i overflate sedimenter 1-2 år, men helt opptil 20 år under sterkt anarobe forhold. I vannfasen derimot er halveringstidene langt raskere, i størrelsesorden 1-3 uker (Sarradin et al., 1991; Dowson et al., 1993).

3.3.4 Utlekking av TBT forurensning fra sedimenter

Det er foretatt utlekkings studier (Hoch et al., 2002) der man har målt adsorpsjon og desorpsjon av TBT fra en vandig løsning til forskjellige typer leire sedimenter og med varierende pH (4-8) og salinitet (0-32) %. Studien viste at adsorpsjons kapasiteten var høyest i pH området 6-7 og ved en salinitet på 0 %.

Forsøkene viste videre at adsorpsjons mekanismene av TBT også var avhengig av sedimentenes mineralske sammensetning samt av det kjemiske vannmiljø. Desorpsjonen av TBT var omvendt proporsjonal med adsorpsjonen. Der adsorpsjons kapasiteten var høyest var desorpsjonen lavest og der desorpsjonen var høyest var adsorpsjonskapasiteten lavest. Organisk innhold er en viktig faktor for sedimenters adsorpsjonskapasitet. Adsorpsjonsstudier med rene mineralfraksjoner viser lave K_d -verdier, 50-100 L/kg (Weidenhaupt et al., 1997), mens studier med adsorpsjon til organisk materiale eller sedimenter med innhold av organisk stoff viser langt høyere verdier, 100-10000 (Berg et al, 2001; Arnold et al, 1998).

3.4 INVENTERING OG METODEUTVIKLING

3.4.1 Modelloppsett

En 1D kolonneoppsett er brukt til å beregne utlekking av TBT fra et landdeponert TBT-holdig marint sediment. Kolonnen er delt inn i 10 celler der hver celle er 10 cm i lengde. Sammensetningen av adsorberte ioner og TBT på sedimentet er til enhver tid i likevekt med den kjemiske sammensetningen av porevannet. Til å begynne med er dette sjøvann. Konsentrasjonen av TBT i sjøvannet er satt lik den verdien man ville observert ved analyse av porevann i et TBT-forurenset sediment. Etter hvert erstattes sjøvannet i kolonnen med ferskt nedbørvann. Modellen inkluderer spesiering av TBT molekylet ved endring i pH og sorpsjon av de spesierte TBT forbindelsene (i.e. se ligning (3.12a-b og (3.13)) som følge av kompleksbinding til mineraloverflater og organisk materiale. I tillegg er sorpsjon av inorganiske ioner som følge av ionebytting inkludert.

Transport av porevannet og kjemiske reaksjoner beregnes ved å benytte en numerisk løsning for blanding av en celler i serie ("mixing cells in series concept"). Etter beregning av kjemiske likevekt og kinetiske reaksjoner er løsningen i hver celle forflyttet fremover til neste celle. Dette er vist i Figur 3.8. Transport, adveksjon, dispersjon og diffusjon, beregnes separat fra den kjemiske reaksjonen. Antall porevolum som elueres fra kolonnen (PV) beregnes som følger,

$$PV = \frac{Skift + 0.5}{Celler} \quad (3.8)$$

hvor (skift) er antall ganger en løsning er forflyttet og blandet med neste celle. Konstanten 0.5 tar hensyn til at PHREEQC beregner konsentrasjonen i senter av hver celle. Transporthastigheten reguleres gjennom tidskrittet for hvert skift. I dette tilfellet tilføres kolonnen en nedbørsmengde (q) på 500 mm per år. Antar man at sedimentet i kolonnen har en effektiv mobil porøsitet (θ) på 0.4 gir dette en utvasknings hastighet (q/θ) på 1.25 porevolum per år. Tilstedeværelse av immobilt porevann simulerer effekten av at kun deler av porevolumet i et sjøsediment vil være permeabelt. Dette fordi sjøsedimenter ofte inneholder en betydelig andel leire og silt med lav permeabilitet. Samtidig kan sprekker oppstå under lagring, noe som bidrar til å øke den mobile porøsiteten. Sammensetningen av innløpsløsningen, porevannet (sjøvannet), og de hydrauliske egenskapene til kolonnen er vist i Tabell 3.2 og 3.3. En nærmere beskrivelse av hvordan transport, kjemiske reaksjoner og tilstedeværelse av immobile soner eller dobbel porøsitet og transport og reaksjoner er beregnet i PHREEQC er inkludert under.

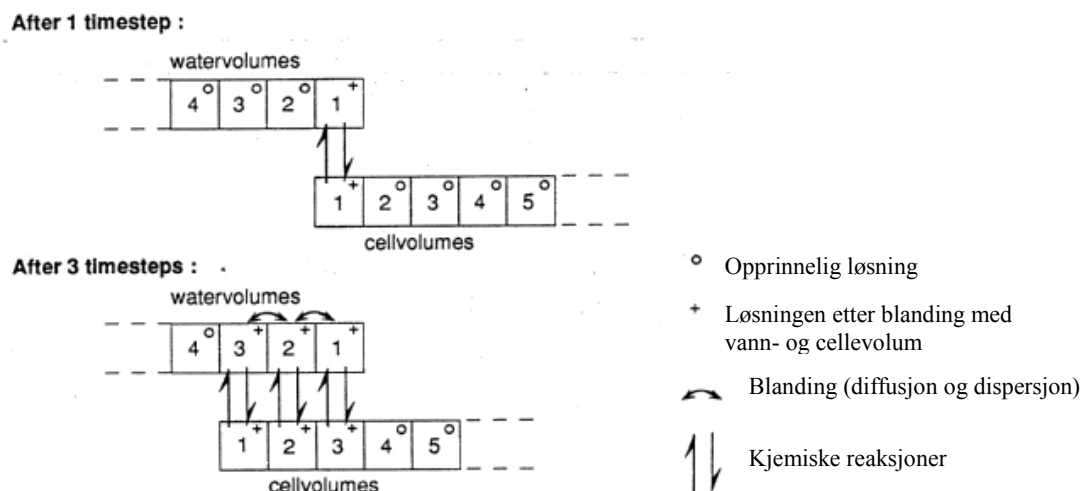


Fig. 3.3: Blanding i serie konseptet for simulering av kjemiske reaksjoner og transport (Appelo & Postma, 1994)

Tabell 3.2: *Sammensetning av nedbørsvann (innløpsløsning) og porevann (sjøvann)*

Solute	Innløpsløsning Konsentrasjon [mmol·L ⁻¹]	Porevann Konsentrasjon [mmol·L ⁻¹]
TBT		3.6·10 ⁻³
O ₂	0.36	0.44
pH	4.8	8.2
Alkalinity	0.077	1.5
NO ₃ ⁻	-	4.8·10 ⁻³
NH ₄ ⁺	-	1.7·10 ⁻³
Cl ⁻	1.08	56.6
SO ₄ ²⁻	0.154	29.3
Na ⁺	0.99	48.54
K ⁺	0.1	10.6
Mg ²⁺	0.127	55.07
Ca ²⁺	0.054	10.7

Tabell 3.3: *Hydrauliske egenskaper*

Parameter	Verdi
Dispersivitet (langs strømningsretning (α_L))	2 cm
Sedimentets tetthet (ρ_s)	2.65 g·cm ⁻³
Total porøsitet (θ)	0.4
Mobil porøsitet (θ_{mob})	0.1
Immobil porøsitet (θ_{immob})	0.3
Utbytnings/diffusjons faktor mellom stagnant og mobilt porevann (α)	6·10 ⁻⁶ s ⁻¹

3.4.2 PHREEQC og Adveksjon-Reaksjon-Dispersjon (ARD) ligningen

PHREEQC kan modellere flere en-dimensjonale prosesser, for eksempel (1) diffusjon, (2) adveksjon, (3) adveksjon og dispersjon og (4) adveksjon og dispersjon med diffusjon inn i stagnante soner- dvs dobbel porøsitet. Alle disse prosessene kan kombineres med likevekts- og kinetiske kjemiske reaksjoner.

Konservering av masse for et kjemisk stoff under transport følger en adveksjon-reaksjon-dispersjons (ARD) ligning:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.9)$$

der:

C = konsentrasjonen i vann (mol/kg)

t = tid (s)

v = porevanntransporthastigheten (m/s)

x = distansen (m)

D_L = hydrodynamiske dispersjonskoeffisienten (m²/s, $D_L = D_e + \alpha_L v$, hvor D_e er den effektive diffusjonskoeffisienten og α_L er dispersivitet (m)

q = konsentrasjonen i den faste fasen - matrix (mol/kg)

$-v \cdot \delta C / \delta x$ representerer den advektive transporten, $D_L \cdot \delta^2 C / \delta x^2$ representerer den dispersive transporten og $\delta q / \delta t$ er endringer i konsentrasjon i matrix forårsaket av reaksjoner. Generelt er det antatt at v og D_L er lik for alle løste stoffer, slik at C blir den totale løste konsentrasjonen for et element, inkludert alle ulike redoksvarianter av det samme elementet.

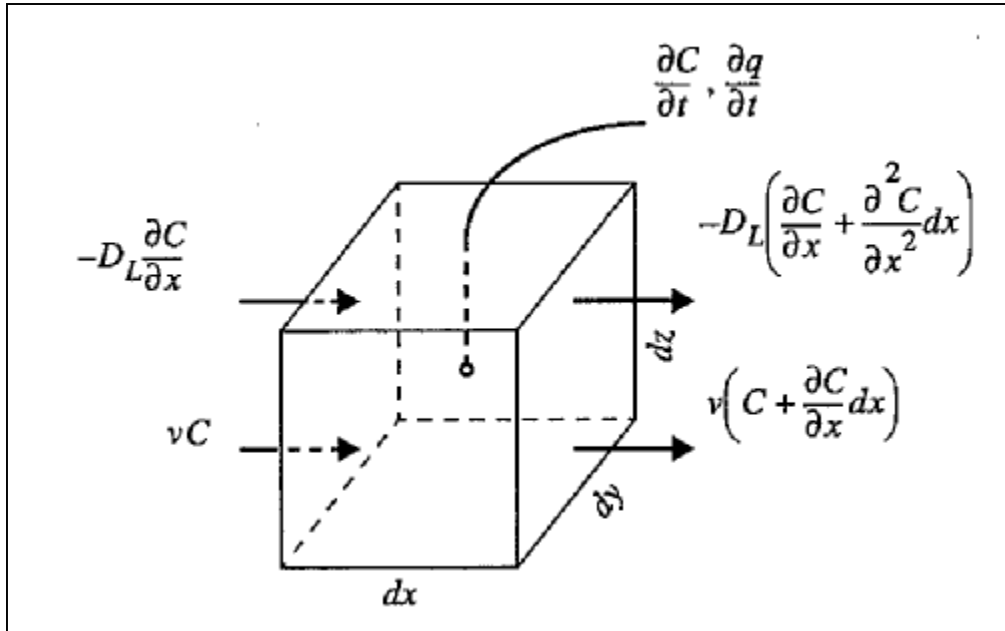


Fig. 3.4: Ledd i den adveksjon - reaksjon - dispersjon ligningen (Parkhurst & Appelo, 1999).

Transportdelen av ARD ligningen løses innenfor et eksplisitt endelig differanse regime basert på å se fremover i tid, oppstrøms for adveksjon og i senter for den romlige dispersjonen. Den kjemiske interaksjonstermen $\delta q / \delta t$ for hvert element blir beregnet uavhengig av transportdelen for hvert tidstrinn og er summen av all likevekts- og ikke likevektsreaksjonsrater. Den numeriske tilnærmingen følger basiskomponentene i ARD ligningen innenfor en splitt operator regime. For hvert tidstrinn løses først advektiv transport, dernest likevekt og kinetisk betingede kjemiske reaksjoner, deretter dispersiv transport som igjen følges av en beregning av likevekt og kinetisk betingede kjemiske reaksjoner. Det spesielle ved denne løsningstilnærmingen er at likevekt og kinetisk betinget reaksjon beregnes før og etter adveksjon- og dispersjonstrinnene.

En fordel med et splitt operator regime er muligheten til å oppnå numerisk eksakthet og stabilitet ved å tilpasse tidstrinnet til rutestørrelsen for de individuelle deler av ligningen. Numerisk dispersjon blir redusert gjennom forholdet mellom tid og celle oppløsningen (antall celler). Det er også mulig å eliminere numeriske instabiliteter i beregning av diffusjon og dispersjon.

Dispersiv transport i denne type regime er egentlig en miksing av celler, og det er nødvendig å fastsette en miksing- eller blandingsfaktor. Det er pålagt en begrensning som sier at det aldri skal blandes mer ut av en celle enn det som blir igjen i den samme cellen. Det er et gitt forhold mellom tidstrinnet og antall blandinger som må foretas. Det numeriske regimet kan kontrolleres mot enklere analytiske løsninger for lite sammensatte forhold og linear ombytting. Gitt visse grenserestriksjoner (a) kolonne med tilførselsinnløp mye mindre enn kolonnediameter og (b) vann fra et reservoar infiltrerer (stor overflate) den underliggende grunnen, er det vist at ARD ligningen kan løses numerisk. Selv med en vis grad av numerisk dispersjon, er det vist gjennom eksempler at den numeriske og analytiske løsningen av samme forhold er sammenfallende.

Transport i medium med primær og sekundær porøsitet (Dobbel porøsitet)

Vann i konsoliderte løsmasser og berg beveger seg i åpninger mellom partiklene og i sprekker i løsmassen eller berget. I mellom de forholdsvis høypermeable sonene av mediet kan vannet slutte å strømme fordi det ikke er permeabelt eller fordi sprekkeene ikke er koblet sammen. Ombytting av vann og løsning i slikt medium kan foregå som diffusjon. Slike forhold kan bli simulert i PHREEQC enten som en tilnærming gjennom første ordens ombytting, eller som et endelig differanse for diffusjon i stagnerende soner.

I en tilnærming basert på første ordens ombytting formuleres den diffusive ombyttingen mellom mobilt og immobil vann som en miksingsprosess mellom mobile og stagnante celler.

Dette kan beskrives matematisk som følger:

$$\frac{dM_{im}}{dt} = \frac{\theta_{im} R_{im} dC_{im}}{dt} = \alpha \cdot (C_m - C_{im}) \quad (3.10)$$

der:

m = betyr mobil

im = betyr immobil

M_{im} = mol av stoff i immobil sone

t = tid (s)

θ_{im} = porøsitet i stagnant sone

R_{im} = retardasjon i stagnant sone

C_{im} = konsentrasjon i stagnant sone (mol/kg)

α = ombyttingsfaktoren (s^{-1})

C_m = konsentrasjon i mobilt vann (mol/kg)

Gitt visse initielle rammebetingelser er det mulig å integrere ligningen og finne en numerisk løsning. Tilsvarende bestemmes en miksing eller blandingsfaktor, og ombyttingsfaktoren kan i prinsippet bli relatert til den spesifikke geometrien til den stagnante sonen. Fagverdenen kjenner til analytisk løsning for en puls i et medium hvor det foregår første ordens masseoverføringer mellom mobilt og stagnant vann. Generelt samsvarer analytisk og numerisk løsning godt.

Bruk av endelig differanse for region med stagnant vann

Det er også mulig å etablere et endelig differanse nett over en stagnant region for å beregne diffusjon. Ficks diffusjonsligning kan transformeres til en løsning for en tilfeldig endelig differanse celle. Det er vist at det er mulig å gjennforme denne elementløsningen basert på miksingsfaktorer for en kombinasjon av tilliggende endelig differanse celler, og numerisk modellere seg frem til løsninger.

3.4.3 Beregning av sorpsjon og retardasjon**Kompleksbinding til mineraloverflater og organisk materiale**

Lineær, simultan sorpsjon kan beskrives etter følgende ligning:

$$q = k_d \cdot \rho_s \cdot C \cdot \frac{(1-\theta)}{\theta} \quad (3.11)$$

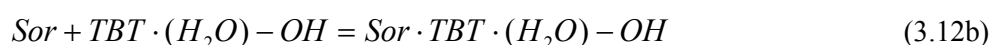
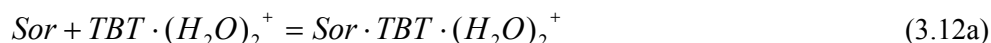
der:

q = sorbert mengde organisk stoff (i dette tilfelle TBT per liter porevann)

k_d = fordelingskoeffisient (mg/kg sorbert per mg/L i løsningen)

C = konsentrasjonen av organiske komponenter i løsningen (dvs., ρ_s og θ er henholdsvis sediment tetthet og porøsitet).

PHREEQC modellerer dette som en kompleksreaksjon på overflaten, der den organiske karbon komponenten (dvs. i dette tilfelle TBT) reagerer med overflate massen (Sor). To kompleksreaksjoner er inkludert for å ta hensyn til ulik sorpsjon for den hydrerte nøytrale tinnforbindelsen (TBT-H₂O-OH) og den ladete (TBT-(H₂O)₂⁺) forbindelsen. Her er det noe rart i forhold til ligningene nedenfor. Tror kanskje det skal være slik jeg retter det, men det vet jeg ikke sikkert. Dette er vist i ligningene (3.12a-b)



For begge TBT forbindelser gir dette følgende likevektskoeffisient: :

$$\frac{[Sor \cdot TBT]}{[Sor] \cdot [TBT]} = K = Sor \cdot TBT = K \cdot [Sor] \cdot [TBT] \quad (3.13)$$

Lineær sorpsjon krever at produktet ($K \cdot [Sor] = k_d \cdot \rho_s \cdot (1-\theta)/\theta$) er konstant. Dette er utført ved å sette molariteten av Sor (mSor) stor siden Sor vil ikke bli påvirket når Sor · Org.C forblir forholdsvis liten. Verdien av assosiasjonskonstanten for overflatemassen [Sor · TBT] blir $K = k_d \cdot \rho_s (1-\theta)/\theta / m_{Sor}$. For $m_{Sor} = 1 \cdot 10^{100} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, og k_d -verdier på 70 and 20 L·kg⁻¹ (for henholdsvis den hydrerte og ladete TBT forbindelsen), gir dette en LogK på -97.6 og -98.1. Disse verdiene ble benyttet i simuleringene.

Ionebytting

Betydelig pH-bufferkapasitet på grunn av ionebytting av kationer har vært observert når sediment tilsatt NaCl-sporstoff er deretter utvasket med fersk vann. Ionebyttere (materialet som kationene bytter plass på) i sedimentet er organisk material, oksider og sjikt-silikater (leirmineraler), avhengig av pH. I modellen er det ikke gjort forskjell mellom disse ulike ionebyttere. I stedet for, har en konstant mengde ionebytter blitt antatt i modellen. Selve ionebyttingen er dermed modellert ved en likevekt med mengde ionebytter i modellcellene. Mengde ionebytter ble satt til 10 meq/L porevann. Dette er en forholdsvis lav mengde og kan sammenlignes med kapasiteten til kvartssand (Appelo, 1994). Ved å dele mengde ionebytter (meq/L som porevannskonsentrasjon) med $10 \cdot \rho_s (1-\theta)/\theta$, (dvs., ρ_s (sedimentets tetthet) and θ (porøsitet) er lik henholdsvis 2,65 g/cm³ og 0,4) gir dette en sedimentkonsentrasjon av ionebytter lik 0,25 meq/100 g sediment.

Ionebytting i modellen omfatter assosierte halvreaksjoner med den betingelsen at ionebytteren er alltid mettet med kationer, dvs. at det er ingen ledige anioner i systemet. Halvreaksjonene er lagt inn i databasen til PHREEQC i form av assosiasjonskonstanter med forhold til $K_{Na/I}$, der Na/I¹ er utbyttingen av Na med ionen I¹. Ligning (3.12) under illustrerer dette.



Den termodynamiske aktiviteten av en utbyttbar kation beskrives som like deler av den total utbyttbare kation kapasiteten, etter Gaines og Thomas metoden (1953).

3.5 RESULTATER OG DISKUSJON

3.5.1 Prosessforståelse - utvasking av sjøvann med nedbørsvann

Denne modellen består av et leirsediment som har saltvann i porene. Sedimentet ligger på land, der det blir utsatt for nedbør som vasker ut saltvannet i porene over tid. På mineraloverflaten til leira er TBT adsorbent, simulert med en fordelingskoeffisient (k_d) lik $1 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (forholdsvis lett bundet til fast stoff, dermed forholdsvis lett løselig).

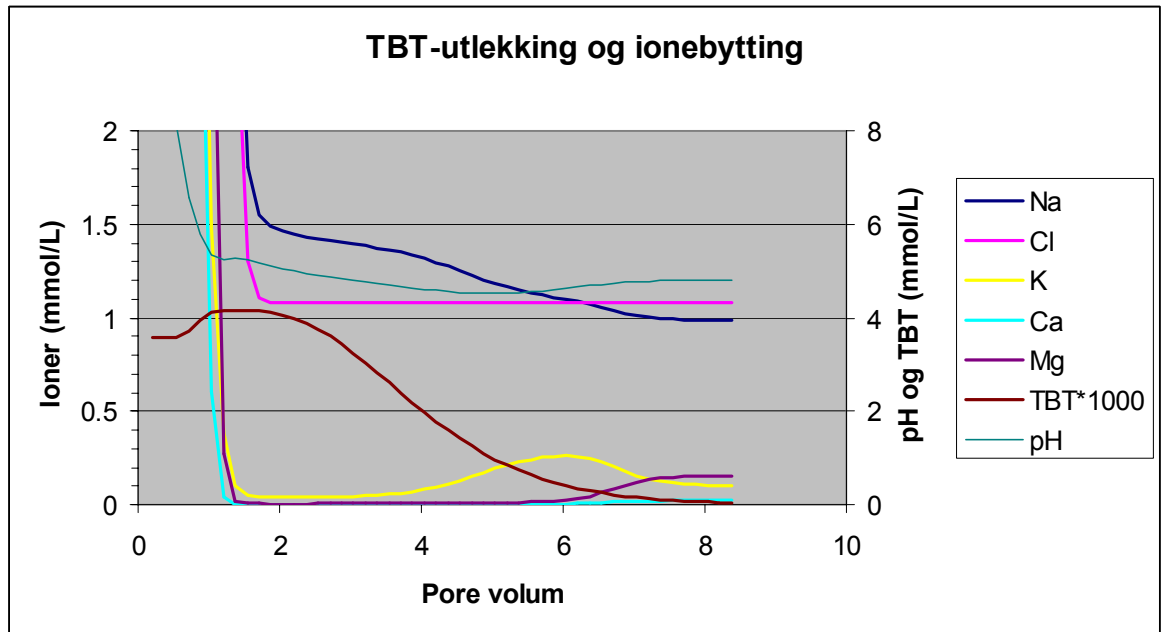


Fig. 3.5: Resultater fra simulering med PHREEQC av en forenklet TBT-utlekking og ionebytting.

I begynnelsen av simuleringen har porevannet et høyt innhold av saltioner pga. saltvannet i sedimentet. Etter noen porevolumer, reduseres ionekonsentrasjonene pga. utvaskingen med nedbør. Noen ioner reduseres raskere enn andre, men øker igjen med tid, mens andre fortsetter å falle i konsentrasjon. Dette kan forklares ved prosessen med utbyttbare kationer (CEC, "Cation ion Exchange Capacity").

I denne simuleringen elueres de høyere konsentrasjonene av Na^+ , K^+ , Ca^{2+} og Mg^{2+} i det salte porevannet, og på ionebytteren med nedbørsvann. Klorid vaskes ut som et inert ion med minimal sorpsjon til matriksen. Med bakgrunn i disse prosessene, ser man i figur 4 resultatene i konsentrasjonene til ionene. Klorid faller i konsentrasjon fra nivået i sjøvannet til nivået i nedbøren etter et få antall porevolum, da dette ionet vaskes ut med ferskvannet. Natrium vaskes saktere ut siden det byttes ut med kalsium og magnesium fra ferskvannet. Det er derfor kalsium og magnesium faller i konsentrasjon til et null-nivå i begynnelsen. All kalsium og magnesium er tatt opp i kation-posisjonene i leirmineralene mens natrium er byttet ut. Etter hvert blir også kalium byttet ut med kalsium og magnesium. Ikke etter at meste parten av natrium og kalium er byttet ut vil konsentrasjonen av først magnesium, og så kalsium øke til nivå i nedbøren, dvs. etter at kation-posisjonene er fylt med magnesium og kalsium. Etter infiltrasjon av ca. 8 porevolumer er konsentrasjonen av ionene i porevannet tilnærmet lik sammensetningen i nedbørsvannet.

Endringer i pH kan forklares ved at pH i innløpsløsningen (dvs. nedbøren) er lavere enn i saltvann. Samtidig elueres H^+ fra kolonnen som en funksjon av de ulike utbyttbare ionenes affinitet for ionebytteren. Til å begynne med (opp til 1 porevolum) synker pH fordi kolonnen er delvis erstattet med nedbørsvann med lavere pH. Fra 1 til 6 porevolum fortsetter pH å synke fordi H^+ på

ionebytteren erstattes av Ca^+ og Mg^+ og K^+ . Samtidig etter 6 porevolum begynner pH å stige (H^+ synker) for å kompensere for at K^+ stiger.

TBT i denne simuleringen vaskes ut forholdsvis lett da bindingsevnen eller fordelingskoeffisienten (k_d) til sedimentet er satt til 1 ($\text{L}\cdot\text{Kg}^{-1}$). En k_d på 20 - 30 er et sannsynlig nivå ved enten høy eller lav pH og/eller høy salinitet (se også kap. 2.1.1.). En k_d på 1 er benyttet her for å vise effekten av ionebytting sammen med eluering av TBT, på prinsipielt basis. Med en lineær k_d , som benyttet i denne simuleringen, er utlekkingen av TBT avhengig av start konsentrasjonen av TBT, mengde porevann som vaskes gjennom mediet og hastigheten væsken strømmer gjennom mediet. Sammenlignet med et inert porevannet i kolonnen som vaskes ut etter ett porevolum er TBT fronten forsinket ca 5 ganger (dvs TBT eleures etter 5 porevolumer). Dette kan forklares ut i fra fordelingskoeffisienten (K_d') når denne uttrykkes i porevannskonsentrasjon som følge:

$$R = 1 + K_d'; K_d' = \frac{q}{C} \quad (3.15)$$

Hvor K_d' er lik forholdet mellom adsorbent konsentrasjon (q) per enhet porevolum og konsentrasjonen av stoffet i porevannet (C). For en TBT konsentrasjon på $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tetthet ρ_s ($2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) og en porøsitet (θ) gir dette en (q) og (K_d') på 4. Retardasjonsfaktoren er dermed 5 som er i samsvar med simuleringen i Figur 3.5.

Dersom K_d for TBT adsorbent på sedimenter var satt til 30 i denne simuleringen, tilsvarer dette i porevannskonsentrasjon en K_d' på ca. $30 \cdot 4 \approx 120$. Med andre ord, for en porevannskonsentrasjon på $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vil sediment konsentrasjonen være $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dette betyr at porerommene må vaskes ut med 121 porevolumer før TBT er vasket ut. Dersom man antar at $0,5 \text{ m}/\text{år}$ infiltrerer sedimentet med en porøsitet på 40 %, tilsvarer dette 1,25 porevolumer per år i strømningshastighet. Deler man antall porevolumer med strømningshastigheten, finner man et estimat basert på disse forhold for tiden det tar for TBT å bli vasket ut fra sedimentene.

120 porevolumer/ 1,25 porevolumer per år utvasket \approx 96 år

TBT i landdeponerte sedimenter vil lekke ut i nokså lang tid for å vaske ut det som er på sedimentet. Konsentrasjonene vil imidlertid være lave.

Både utlekkingskonsentrasjonen og utlekkingsperioden er avhengig av flere forhold. Som nevnt tidligere, vil pH og salinitet påvirke K_d slik at bindingsevnen kan minimaliseres og dermed redusere antall porevolumer som må strømme gjennom sedimentet. Dette betyr også at utlekkingen av TBT vil ha en høyere konsentrasjon under den kortere utvaskingsperioden. Dobbel porøsitet endrer utlekkingsforløpet ved at det vil være en jevn diffusjon av TBT fra lav til høypermable soner. Dette fører til at utvaskingskurver blir forsinket og jevnet ut i tid. I tillegg kommer prosessene som spesiering av TBT og biologisk nedbryning.

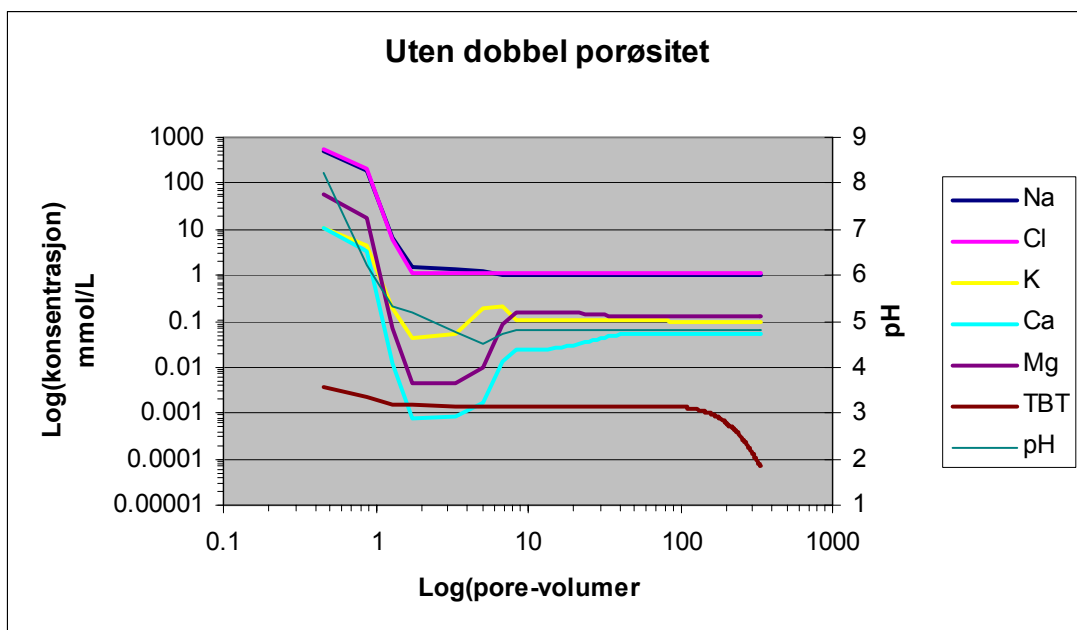
3.5.2 Effekt av spesiering og dobbel porøsitet

Den forrige simuleringen viste utvaskingsforløp for ulike ioner og TBT. Det må presiseres at forholdene mellom kurvene ikke er sammenlignbare, da som nevnt tidligere, TBT var simulert med en k_d lik 1, da det egentlig ligger i området mellom 20 og 80. De neste simuleringene viser effekten av spesiering av TBT. Her har $\text{TBT}(\text{H}_2\text{O})_2$ en k_d lik $20 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, mens TBT^+ har en k_d lik $70 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. Siden begge k_d 'ene er mye høyere enn det som ble benyttet i forrige simulering, vil utlekkingsperioden bli mye større da TBT er her simulert med reelle bindingsevner. k_d -verdiene for TBT på 20 - 70 som er nevnt i Hoch's artikkel dokumenterer den samlet summen av alle prosesser, ionebytting, kompleks binding til organisk materiale / jernhydroksider osv., som bidrar til at TBT adsorberes til sedimentet.

Variasjonene i K_d -verdier uttrykker empiriske adsorpsjonene av TBT ved forskjellig saltinnhold og pH. Hoch observerte lavest adsorpsjon i sjøvann ved pH på ca. 8, og motsatt ved pH 5-6 og lavt saltinnhold. Dette kan forklares ved at ionebytting og elektrostatiske bindinger (til hydroksider) av TBT blir gradvis mer gjeldende ved lavere pH.

Det første eksemplet viser forhold uten et sediment med dobbel porøsitet og den andre viser effekten med dobbel porøsitet. For å kunne plote alle stoffer på samme graf og samtidig vise endringer i begynnelsen av simuleringen er begge akser plottet i logaritmisk skala. Figur 3.6 viser det samme forløp for kationene og klorid som for figur 3.5. Når K_d for TBT er økt til 20 - 70, er utlekkingstiden økt betraktelig.

Trenden i begge simuleringene er den samme. Først en rask nedgang i TBT konsentrasjon på grunn av lavere adsorpsjon ved høy salinitet og pH, og deretter en ytterligere liten nedgang og økning pga. ionebytting. Etter dette tar det lang tid før TBT synker fordi retardasjon er svært høy. Man ser tydelig effekten av dobbel porøsitet, ved at diffusjonen og utvasking av TBT i de mindre permeable områdene har lang utlekkingstid og at etter like lang simulering er restkonsentrasjonen i sedimentet mellom figur 3.6 og figur 3.7 tydelig.



Andre faktorer som vil virke inn er kinetisk desorpsjon. Dette vil føre til lengre utlekking over tid, men lavere utlekkingskonsentrasjoner.

Fig. 3.6: Resultater fra simulering med PHREEQC, inklusivt spesiering av TBT.

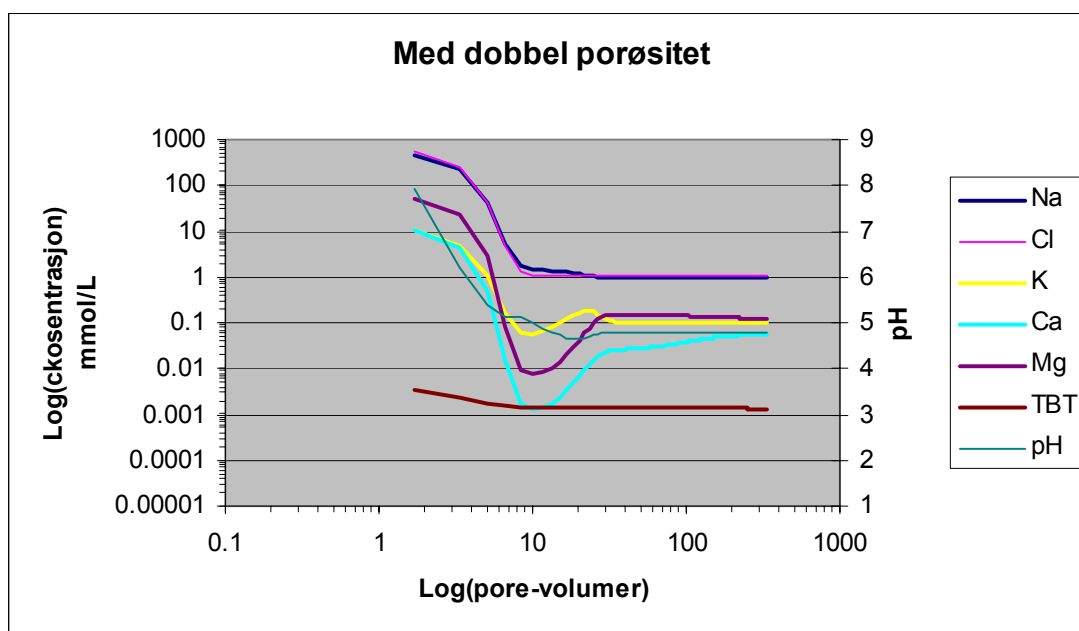


Fig. 3.7: Resultater fra simulering med PHREEQC, inklusivt spesiering av TBT og dobbel porøsitet.

3.5.3 OPPSUMMERING

Det hydrogeokjemiske modellverktøyet PHREEQC (Parkhurst og Appelo, 1999) er et allment tilgjengelig og i økende grad anvendt som standard innen hydrogeokjemiske modellberegninger, og ble valgt til denne studien. Modellberegningene viser endringene i vannkjemi med pH-buffering og kationbytte under utvasking av sjøvann i sedimentet med fersk ionefattig nedbørsvann, samt en initiell hurtig og etterfølgende langsom utvasking av TBT ettersom pH synker og det hydrerte TBT kationet blir mer gjeldene i løsning. Inkludering av dobbel porøsitet i modellen fører til retardasjon og utjevning av utvaskingsfrontene (eller gjennombruddskurvene) for ioner og TBT i forhold til transport av de samme stoffene i et sediment uten dobbel porøsitet.

Det er vist at ved bruk av det avanserte modellverktøyet PHREEQC er det mulig å modellere transport og spredning av TBT i sediment tatt på land. For å kunne gi mer eksakte svar, dvs å modellere tettere opp mot virkeligheten, er det nødvendig i sterkere grad å sammenligne modellberegningene med resultater fra utvaskningsforsøk i laboratoriet. Dette vil kunne gi nærmere svar på de hydrodynamiske og kjemiske egenskapene til sedimentet, betydningen av kinetisk desorpsjon, nedbrytning og andre kjemiske reaksjoner som pyrittoksidasjon og mineralforvitring på utlekking av TBT.

REFERANSER

- Alfred S. de Jong and Ian M. Davies (2000)
Determination of (mono-, di- and) tributyltin in sediments. Analytical methods.
- Allemand, Denis, Tambutté, Éric, Girard, Jean-Pierre, Jaubert, Jean: Organic matrix synthesis in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*: role in biomineralization and potential target of the organotin tributyltin. Summary. 1998.
www.rag.org.au/manlyharbour/tbt2.htm
- Appelo, C. A. J., 1994. Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Wat. Resour. Res.*, 30: 2793-2805.
- Appelo, C. A. J., and Postma, D., 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 pp.
- Arnold, C.G., Ciani, A., Müller, S.R., Amirbahman, A., Schwarzenbach, R.P. 1998. Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. *Environmental Science & Technology* 32(19):2976-2983.
- Arnold, C.D., et al. (1997): Er det den samme som ovenfor eller en annen? Det manger noe her
- Aqueous Speciations and 1-Octanol Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. *Environ.Sci. Technol.* 31:2596-2602
- Barley, G. (1996):
The distribution and fate of tri-butyltin in the marine environment. IN S.J. de Mora (ed): *Tributyltin: Case study of an environmental contaminant*. Cambridge environmental chemistry series 8, Cambridge University press.
- Bellona: Miljøgifter og kjemikalier. Tributyltinn - TBT.
www.bellona.no/no/harde_miljofakta/kjemiske_forbindelser/12787.html
- Berg, M., Arnold, C.G., Müller, S.R., Mühlemann, J., Schwarzenbach, R.P. 2001. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environmental Science & Technology* 35(15):3151-3157.
- Brack, Karin (2001), Organotin compounds in sediments from Gøta Elv estuary.
- Christian A. Jensen: Tributyltin (TBT) i det marine miljø og misdannelser af marine snegle i Århus Amt 1998-1999. Århus Amt, Natur og Miljø, juli 2000
- Coelho, M.R., Bebianno, M.J., Langston, W.J.: Routes of uptake in the clam *Ruditapes decussatus*. I. Water and sediments as vectors of TBT utpake.
- Davidson, Nita A.: Executive summary, Evaluation of copper and tributyltin containing compounds. EH95-07. Part one - Program to regulate Copper and Tributyltin. 1995
- Eggen, T., et al. 2003. Mobility of TBT in contaminated sediment. Manuskript under skrivning.
- EXTOXNET; Extension Toxicology Network, Pesticides Information Profiles: Tributyltin. June 1996. www.ace.orst.edu/extoxnet/pips/tributyl.htm

- Fent, K (1996), Ecotoxicology of Organotin Compounds, Critical Reviews in Toxicology 26 (1):1-117
- Gaines, G. L., and Thomas, H. C., 1953. Adsorption studies on clay minerals, II, A formulation for the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys., 21: 714-718.
- Granmo, Åke: Effects on marine organisms of sediments contaminated with tributyltin with special reference to sub-arctic and arctic conditions. Introduction. (Results not yet available).
www.marecol.gu.se/projengl/akegranmopen.html
- Granmo, Åke: Effects of TBT - and triazine/copper based antifouling paints on the early development of cod. www.marecol.gu.se/projengl/akegranmopen.html
- Hartl, Mark G.: Organotin and osmoregulation: Quantifying the effects of environmental concentrations of sediment-associated tri-N-butyltin and triphenyltin on osmoregulatory processes in the European flounder *Platichthys Flesus*. University of Southampton
- Healthy oysters: The relationship between oysters, chambering and tributyltin concentrations.
www.ortepa.org/pages/ei10.htm
- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., Lischick, M. 2002. Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. Environmental Toxicology and Chemistry 21(7): 1390-1397.
- I. Dahlöff, H. Blanck, P.O.J. Hall, S. Molander
Long term effects of tri-n-butyl-tin on the function of a marine sediment system.
- Industry Reported Releases and Transfers of Chesapeake Bay Toxics of Concern. Chesapeake Bay Program. www.chesapeakebay.net/status/t/tsld002.htm
- Industry Reported Releases and Transfers of Chemical Contaminants. Chesapeake Bay Program. www.chesapeakebay.net/status/t/tsld001.htm
- ISO. 1999. Soil Quality – biological methods – Inhibition of reproduction of *Collembola (Folsomia candida)* by soil pollutants. ISO method 11267- Geneva, Switzerland.
- Kim, Sunggak, Lee, Keyong Mog: Stabilizing Effect of Tributyltin Group an Adjacent Carbon Radicals. Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology. July 1994.
- Marion Hoch, Jacinto Alfonso-Azcarate and Martin Lischick, 2002
Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions
- Miljøstatus i Norge. Tributyltinn (TBT) - og trifenylytinnforbindelser (TFT).
www.mistin.dep.no/Tema/Kjemikalier/ulike_kjemikalier/TBT.stm
- Mortensen, G (1993): Organotin i danske farvande. Miljøprosjekt nr. 226. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen.
- National Water Research Institute, Environment Canada, Canada Centre for Inland Waters: Toxicity of Tributyltin to Four Species of Freshwater Benthic Invertebrates Using Spiked Sediment Bioassays. Water Quality Research Journal of Canada, 33 (1): 111-132 (1998).

Abstract (www.cciw.ca/wqrjc/33-1/33-1-111.htm)

NIVA-Report no 3656 (1997), Levels and environmental effects of TBT in marine organisms and sediments from the Norwegian coast.

Nordberg-King, T.J. 1993. A linear interpolation method for sub-lethal toxicity: The ICp-approach. Ver. 2.0. Software package and user's guide. National Effluent Toxicity Assessment Center, Duluth, Minnesota, USA.

OECD. 2000. Draft Standard: Enchytraeide Reproduction Test, proposed guideline no. 220. OECD Guideline for testing of chemicals.

Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC-2—A computer program for speciation, reaction-path, advective transport and inverse geochemical calculations. USGS Water Resources Investigation Report xx-xxxx, pp. 261.

P.H. Dowson, J.M. Bubb, T.P. Williams and J.N. Lester (1993)
Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediment.

P.H. Dowson, J.M. Bubb, T.P. Williams and J.N. Lester (1993)
Depositional profiles and relationship between organotin compounds in freshwater and estuarine sediment cores

P.M. Sarradin, A. Astruc, V. Desauziers, R. Pinel, M. Astruc (1991)
Butyltin pollution in surface sediments of arcachon bay after 10 years of restricted use of TBT-based paints.

R. Babu Rajendran, H. Tao, A. Miyazaki, R. Ramesh and Ramachandran (2001)
Determination of butyl-, phenyl-, octyl-, and tributylmomoethyltin compounds in a marine environment (Bay of Bengal, India) using gas chromatography-inductively coupled plasma and spectrometry.

Regions of Concern. Chesapeake Bay Program. www.chesapeakebay.net/status/t/tsld004.htm

Releases and Transfers of Chemical Contaminants from Federal Facilities. Chesapeake Bay Program. www.chesapeakebay.net/status/t/tsld003.htm

SAS. 1996. JMP Statistical Discovery Software ver. 4.0.0. SAS Institute Inc., SAS Campus Drive, Cary, NC, USA.

Schwartzbach, R. P., and Westall, J. C., 1985. Sorption of hydrophobic trace organic compounds in groundwater. *Water Sci. Technol.*, 17: 39-55.

SFT-veileder 99:01A, Risikovurdering av forurenset grunn.

Status of Chemical Contaminants Effects on Living Resources in the Bay's Tidal Rivers. Chesapeake Bay Program. www.chesapeakebay.net/status/t/tsld005.htm

Tam, Nora F.Y., Chong, A.M.Y., Wong, Y.S.: Removal of tributyltin (TBT) by live and dead microalgal cells. University of Hong Kong, China, 2002

The science and the environment bulletin. Tributyltin antifoulant hazardous to aquatic ecosystems. July/AUGust 1998
www.ec.gc.ca/science/sandjulaug/PrintVersion/print4_html

The value of imposex as an indicator of tributyltin (TBT)
www.ortepa.org/pages/ei24.htm

Tributyltin Concentration Levels. Chesapeake Bay Program. Hampton Roads, USA
www.chesapeakebay.net/status/t/tsld006.htm

Tributyltin Concentration Levels. Notes. Chesapeake Bay Program.
www.chesapeakebay.net/status/t/sld007.htm

Tributyltin Concentration Levels. Chesapeake Bay Program. Sarah Creek, USA
www.chesapeakebay.net/status/t/tsld007.htm

Ukjent. (www.sccwrp.org/pubs/annrpt/93-94/art08.htm) A conceptual model of pollutant flux through the coastal ecosystem off Los Angeles.

University of the district of Columbia. Research Centre
Publications on TBT

Voie, Øyvind/Storsteinvik, Anders. Risikovurdering av sjøforurensninger. FFI-rapport2001/04130. 15. juni 2001

Weidenhaupt, A., Arnold, c., Müller, R., Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P. 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. Environmental Science & Technology 31(9): 2603-2609.

Waste Test and Research Centre, University of Exeter: Tributyltin Contamination of Harbour Sediments.
<http://info.exeter.ac.uk/CSM/wtrc/antifouling.htm>

Zann, Leon P., Sutton, David: State of the Marine Environment Report for Australia: Pollution - Technical Annex 2. Canberra 1995. ISBN: 0 642 17406 7
www.erin.gov.au/coasts/publications/somer/annex2/batley.html

Rådgivere med solide ressurser

Norconsult AS utfører tverrfaglige ingeniør- og konsulent-tjenester nasjonalt og internasjonalt. Selskapet, som er eiet av ansatte, har 700 medarbeidere med hovedkontor i Sandvika og 26 andre kontorer i Norge og i utlandet.

Selskapet leverer tjenester gjennom alle faser av et prosjekt, fra de tidligste forstudieprosjekter via planlegging og prosjektering til byggeledelse, drift og vedlikehold. Årlig utføres om lag 2500 store og små oppdrag.

Norconsult tilbyr sine tjenester gjennom følgende kompetanseområder:

- **Bygg og anlegg**
- **Elektroteknikk**
- **Energi**
- **Industri**
- **Informasjons- og kommunikasjonsteknologi**
- **Management Consulting**
- **Maskinteknikk**
- **Miljø og kommunalteknikk**
- **Olje og gass**
- **Samferdsel og arealplan**
- **Undergrunnsanlegg**

Avdelingskontor - Horten
Norconsult AS
P.b. 110, 3191 Horten, Apotekergaten 14
Tel. 33 02 04 10, Fax. 33 02 04 11
E-mail: firmapost@norconsult.no
horten.norconsult.no

Hovedkontor
Norconsult AS
Vestfjordgaten 4, 1338 Sandvika
Tel. 67 57 10 00, Fax. 67 54 45 76
E-mail: firmapost@norconsult.no
www.norconsult.no